

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/092065 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/322
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04866
- (22) 国際出願日: 2003年4月16日 (16.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-127509 2002年4月26日 (26.04.2002) JP
特願2002-360731 2002年12月12日 (12.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱住友シリコン株式会社 (SUMITOMO MITSUBISHI

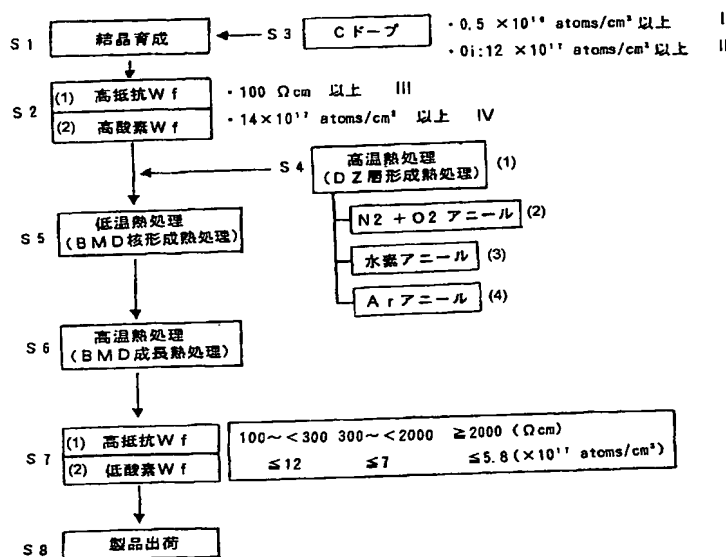
SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高瀬 伸光 (TAKASE, Nobumitsu) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 西川 英志 (NISHIKAWA, Hideshi) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 誠人 (ITO, Makoto) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 末岡 浩治 (SUEOKA, Kouji) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 定光 信介 (SADAMITSU, Shinsuke) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都

[続葉有]

(54) Title: HIGH RESISTANCE SILICON WAFER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法



S1...CRYSTAL GROWING
S2...(1) HIGH RESISTANCE Wf
(2) HIGH OXYGEN Wf
S3...C DOPING
S4...(1) HIGH TEMPERATURE HEAT TREATMENT (DZ
LAYER FORMING HEAT TREATMENT)
(2) N₂ + O₂ ANNEALING
(3) HYDROGEN ANNEALING
(4) Ar ANNEALING

S5...LOW TEMPERATURE HEAT TREATMENT (BMD
NUCLEI FORMING HEAT TREATMENT)

gettering capability, mechanical strength and economy, and

S6...HIGH TEMPERATURE HEAT TREATMENT
(BMD NUCLEI GROWING HEAT TREATMENT)
S7...(1) HIGH RESISTANCE Wf
(2) LOW OXYGEN Wf
S8...SHIPPING OF PRODUCT
I...0.5 × 10¹⁶ atoms/cm³ OR MORE
II...0.12 × 10¹⁷ atoms/cm³ OR MORE
III...100 Ω cm OR MORE
IV...14 × 10¹⁷ atoms/cm³ OR MORE

(57) Abstract: A high resistance silicon wafer which has a resistivity of 100 Ω or more, contains oxygen precipitates (BMD) having a size of 0.2 μm or more formed in the inside thereof in a high density of 1 × 10⁴ pieces/cm² or more, and has an oxygen concentration of 12 × 10¹⁷ atoms/cm³ or less (ASTM F-121, 1979) and a carbon concentration of 0.5 × 10¹⁶ atoms/cm³ or more; and a method for producing the silicon wafer which comprises subjecting a high resistance, high oxygen concentration silicon wafer doped with carbon having the above resistivity, an oxygen concentration of 14 × 10¹⁷ atoms/cm³ or more (ASTM F-121, 1979) and the above carbon concentration, in a non-oxidizing gas atmosphere, to an oxygen precipitation nucleus forming heat treatment at 500 to 900°C for five hours or more and further to an oxygen precipitate growing heat treatment at 950 to 1050°C for ten hours or more, to thereby reduce the oxygen concentration in the wafer to the above level. The high resistance silicon wafer is excellent in

[続葉有]



港区 芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社
社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

- (74) 代理人: 生形 元重, 外(UBUKATA, Motoshige et al.);
〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区瓦町4丁目6番
15号 大生特許事務所 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

- (81) 指定国 (国内): KR, US.

- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

further can effectively suppress the generation of oxygen thermal donors in a heat treatment for forming a circuit carried out on the device maker side.

(57) 要約: ゲッターリング能、機械的強度及び経済性に優れ、しかもデバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を効果的に抑制できる高抵抗シリコンウエーハを製造する。抵抗率が $100\ \Omega\text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が $14 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979)以上、炭素濃度が $0.5 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^3$ 以上である高酸素・炭素ドープの高抵抗シリコンウエーハに、非酸化性ガス雰囲気中で $500 \sim 900^\circ\text{C} \times 5$ 時間以上の酸素析出核形成熱処理を施し、更に $950 \sim 1050^\circ\text{C} \times 10$ 時間以上の酸素析出物成長熱処理を施す。これらの熱処理により、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を $12 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979)以下に制御する。抵抗率が $100\ \Omega\text{ cm}$ 以上で、内部に $0.2\ \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物(BMD)が 1×10^4 個/ cm^2 以上の高密度で形成された高抵抗・低酸素で高強度のシリコンウエーハが製造される。

明 細 書

高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法

技術分野

本発明は、高周波通信デバイスにおける支持基板等を使用される高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法に関する。

背景技術

近時、近距離無線LANに使用される高周波通信デバイスの普及に伴い、高抵抗基板の需要が増大している。高抵抗が要求されるRF (Radio Frequency : 高周波) 回路の支持基板には、従来はGaAsなどの化合物半導体技術が用いられることが多かった。しかしながら、このような化合物半導体基板は非常に高価である。

一方、シリコンCMOSは、消費電力が大きく、RF回路には不適と考えられていたが、近時の著しい微細化や設計の進展によってRF回路にも適用可能となってきた。このため、チョクラルスキー法(CZ法)による高抵抗結晶を使った鏡面シリコンウエーハやSOI (Silicon On Insulator) ウエーハなどの、RF特性に優れ且つ経済性に優れた高抵抗のシリコンウエーハが、GaAsなどの化合物半導体基板に代わって注目を集め始めた。

しかしながら、CZ法によるシリコン単結晶の製造では、石英ルツボを使用して結晶育成を行っているため、その結晶中に酸素が過飽和な状態で含有されることになり、この酸素がデバイスの回路形成プロセスの熱処理過程においてサーマルドナーを形成するため、デバイスメーカーの側でウエーハの抵抗率を不安定に変動させるという大きな問題がある

。

- 図1はサーマルドナーがウエーハの抵抗率に与える影響を示している。ドーパントを添加された通常の低抵抗ウエーハの場合、サーマルドナーがウエーハの抵抗率に与える影響は軽微であり、実操業上は問題にならない。ところが、ドーパントが制限された高抵抗ウエーハの場合は、
- 5 n型だとサーマルドナーの増加に伴って抵抗率が激減する。p型だとサーマルドナーの増加に伴って当初は抵抗率が激増するが、更にサーマルドナーが増加を続けるとp型がn型に転換して抵抗率が激減するようになる。
- 10 このようなサーマルドナーの増加に伴う抵抗率の顕著な変動の問題を解決するために通常は、MCZ法や内面SiCコートにより酸素の溶け込みを抑えた特別なルツボを用いて製造された低酸素のシリコンウエーハを使用して、サーマルドナーの形成を抑制する対策が採られるが、MCZ法や特別なルツボの使用を必要とする低酸素のシリコンウエーハは、
- 15 通常のCZ法により製造される比較的酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハと比べてコスト高になるのを避け得ない。加えて、その低酸素化にも技術的な限界があり、一般には $6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下は困難であり、300mmウエーハでは $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度が限界とされている。しかも、低酸素濃度のシリコンウエーハで
- 20 は、酸素濃度の低減による機械的強度の低下に伴うスリップなどの問題がある。
- これらの問題を解決することを目的として、例えば国際公開第00/55397号パンフレットには、CZ法により抵抗率が $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で初期格子間酸素濃度が $10 \sim 25 \text{ ppm}$ a [JEIDA] ($7.9 \sim 19.8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ [Old-ASTM]) である
- 25 シリコン単結晶ロッドを育成し、該単結晶ロッドから切り出したシリコ

ンウエーハに酸素析出熱処理を行って、ウエーハ中の残留格子間酸素濃度を 8 ppm a [J E I D A] ($6.4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ [O l d - A S T M]) 以下に制限する技術が記載されている。

この技術によると、初期酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハを使用することにより、初期ウエーハの製造コストが安価となる。初期酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハを使用するにもかかわらず、そのシリコンウエーハに酸素析出熱処理を行うことにより、残存酸素濃度は低くなる。このため、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生が効果的に抑制される。ウエーハ中の酸素濃度を低下させる過程で、多量の酸素析出物 (BMD) が生成される。このため、ウエーハのゲッターリング能も向上する。

しかしながら、前記パンフレットに記載された技術では、高酸素濃度の高抵抗初期基板を使用して多量の酸素析出物 (BMD) を生成すること、及びその多量の酸素析出物 (BMD) の生成により製品シリコンウエーハの残留酸素濃度を十分に引き下げることが必須となるが、これらに起因して以下の問題が生じる。

第 1 に、製品シリコンウエーハの残留酸素濃度を下げるとは、そのウエーハの機械的強度を低下させる原因となる。これは、熱処理中にウエーハ支持部などから発生したスリップ転位が酸素により固着され、その結果、スリップ長が酸素濃度の上昇とともに低下する [M. A k a t s u k a e t a l. , J p n. J. A p p l. P h y s. , 36 (1997) L1422] ことから明らかである。一方、強度に影響する因子として酸素析出物 (BMD) がある。BMD の強度に与える影響は複雑である。たとえばウエーハに付加される熱・自重応力がそれほど大きくない場合は、スリップ転位の運動を抑制し強度を向上させるが (特許文献 1)、熱・自重応力が大きい場合には、BMD 自体がスリップ

転位源となり、強度が低下してウェーハが反る危険性が高い (K. Sueoka et al., Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 7095)。実デバイスプロセスでウェーハに付加される熱・自重応力は、デバイス構造や熱シーケンスなどに依存し、大きくなる場合もあると予想される。

第2の問題は、COP [Crystal Originated Particle: 空孔の集合体で(111)面で囲まれたボイド欠陥] を除去するための水素アニールやアルゴンアニールに伴う抵抗変化である。一般に、CZシリコンウェーハでは、酸化熱処理を受けたときに、結晶径方向の一部にOSFと呼ばれるリング状の酸素誘起積層欠陥が発生する。そのリング発生位置は結晶引上げ速度によって異なり、且つリングの外側と内側とでは物性の異なることが知られている。

図2は結晶欠陥の一般的な径方向分布を示す横断面図、図3は結晶引上げ速度を変化させたときの結晶欠陥分布の位置変化を示す縦断面図である。通常に育成したCZシリコンウェーハでは、リング状OSF発生領域の内側に無欠陥領域が存在し、その内側がCOP発生領域となる。一方、リング状OSF発生領域の外側には酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域が存在し、その外側が転位クラスター欠陥発生領域となる。このCOPおよび転位クラスター欠陥などは結晶育成過程で結晶内に導入される欠陥であることからgrown-in欠陥とも言われている。そして、リング状OSF発生領域内側の無欠陥領域から転位クラスター欠陥発生領域内側の酸素析出抑制領域までが、COPも転位クラスターも存在しない完全無欠陥領域となる。

ここで、リング状OSF発生領域は引上げ速度が遅くなるほど結晶中心部に移動し、最終的にはその中心部で消滅するが、このときのOSF発生領域の縦断面形状は下方へ凸の方向に湾曲するV形乃至はU形にな

る。このため、径方向全域が完全無欠陥の結晶を高い歩留りで製造することは困難である。このようなことから、実操業では生産性も考慮して、OSF発生領域をデバイス形成領域外のウェーハ外周縁部に位置させるように育成条件を選択することが多い。その結果、ウェーハ全面に有害なCOPが多数存在することになり、このようなウェーハでは、COPフリー化のために、即ちデバイス領域として使用されるウェーハ表層部からCOPを排除するために、アルゴンアニールや水素アニールを施すのが通例となっている。

しかしながら、アルゴンアニール及び水素アニールは、どちらも基本的にはウェーハを還元性雰囲気（アルゴンも高温では還元作用があり）で、高温長時間熱処理する技術であるため、熱処理炉内からの重金属不純物による汚染が懸念される。そして、高抵抗ウェーハが重金属不純物で汚染された場合には、僅かの汚染であってもウェーハの抵抗率が極端に変わる。このため、アルゴンアニールや水素アニールを採用しがたい現実がある。

これに加え、水素アニールでは、水素還元作用によってウェーハ表層のドーパントが外方拡散し、ウェーハ表層の抵抗率が高くなる傾向があり、所定の抵抗率範囲を有する高抵抗ウェーハを精度よく製造することが難しくなる。一方、アルゴンアニールでは、水素アニールのような強い還元作用はないことから、ウェーハ表層のドーパントが外方拡散し、ウェーハ表層の抵抗率が高くなるという問題はないものの、逆に、熱処理中にウェーハ表面の自然酸化膜が除去され、除去された自然酸化膜中に含まれるドーパント不純物がウェーハ内部に拡散し、ウェーハ表層部の抵抗率が低下するという傾向が見られる。

これらのため、高抵抗ウェーハの製造にあっては、COPフリー化のためのアルゴンアニールや水素アニールは採用しがたい技術と言える。

本発明の目的は、ゲッターリング能に優れると共に、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を効果的に抑制でき、しかも機械的強度の高い高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法を提供することにある。

- 5 本発明の別の目的は、ゲッターリング能に優れると共に、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を効果的に抑制でき、しかもCOPフリー化のためのアルゴンアニールや水素アニールに伴う抵抗変化を回避できる高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法を提供することにある。

10

発明の開示

- 上記目的を達成するために、本発明者らは初期基板として汎用の高酸素シリコンウエーハの使用が不可欠であると判断して、その高酸素シリコンウエーハで問題となる酸素サーマルドナーの発生を抑制する方法について検討した。その結果、酸素析出物(BMD)の総析出量、具体的
- 15 には酸素析出物(BMD)の析出密度と共に、個々の酸素析出物(BMD)のサイズが重要なことが判明した。

- また、十分な総量の酸素析出物(BMD)を析出させたときに問題となる強度低下に対しては炭素ドーブが、また、COPフリー化のための
- 20 アルゴンアニールや水素アニールに伴う抵抗率変化に対しては、結晶育成段階でCOPを排除したCOPフリー結晶の使用がそれぞれ有効であるとの結論に達した。炭素の添加は酸素析出物(BMD)の形成を促進する効果もあり、初期基板における酸素濃度を低減できる作用も奏する。

。

- 25 本発明の第1の高抵抗シリコンウエーハは、 $100\Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を有する高抵抗シリコンウエーハであって、ウエーハ内部に 0.2μ

mサイズ以上の酸素析出物（BMD）が 1×10^4 個/ cm^2 以上の密度で形成され、ウエーハ中の酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下であり、炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であるものである。

- 5 本発明の第2の高抵抗シリコンウエーハは、 $100 \Omega \text{ cm}$ 以上の抵抗率を有する高抵抗シリコンウエーハであって、セコエッチングによって検出されるgrown-in欠陥の密度が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、ウエーハ内部に $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）が 1×10^4 個/ cm^2 以上の密度で形成され、ウエーハ中の酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下であるものである。

- 15 いずれの高抵抗シリコンウエーハにおいても、ウエーハ内部に $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）が 1×10^4 個/ cm^2 以上の密度で形成されていることにより、ゲッタリング能に優れる。初期基板として汎用の高酸素シリコンウエーハを使用できるので、製造コストを低減できる。ウエーハ中の酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下に制限されていることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を抑制できる。

- 20 ウエーハ内部に存在する酸素析出物（BMD）の密度が 1×10^4 個/ cm^2 以上の高密度であっても、サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 未満であると、所期の効果が得られない。サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 以上の大型の酸素析出物（BMD）に着目し、この大型析出物を 1×10^4 個/ cm^2 以上の高密度に形成することに本発明の意義がある。この大型析出物の密度が 1×10^4 個/ cm^2 未満であると、所期の効果が得られない。特に好ましい密度は 1×10^5 個/ cm^2 以上である。この密度の上限について
- 25

は余りに高密度であると、顕著な機械的強度の低下に起因してウエーハが変形し、平坦度が低下する。この観点から 1×10^{17} 個/cm³ 以下が好ましい。

ウエーハ中の残存酸素濃度については、 12×10^{17} atoms/cm³ (ASTM F-121, 1979) 超であると、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が十分に抑制されない。有効な酸素濃度は、厳密にはウエーハの抵抗率によってシフトする。抵抗率が 100Ω 以上 $300 \Omega \text{ cm}$ 未満の場合の酸素濃度は 12×10^{17} atoms/cm³ 以下であるが、 300Ω 以上 $2000 \Omega \text{ cm}$ 未満の場合の酸素濃度は 7×10^{17} atoms/cm³ 以下が好ましく、 $2000 \Omega \text{ cm}$ 以上の場合の酸素濃度は 5.8×10^{17} atoms/cm³ 以下が好ましい。酸素濃度の下限については、残留酸素濃度の極端な低下は技術的に難しい上に酸素析出物 (BMD) の増加を伴う。この増加は前述したとおりウエーハの変形の原因になる。このため 4×10^{17} atoms/cm³ 以上が好ましい。

これに加え、本発明の第1の高抵抗シリコンウエーハにおいては、ウエーハ中の炭素濃度を 0.5×10^{16} atoms/cm³ 以上に管理したことにより、酸素析出物 (BMD) の多量形成に伴うウエーハ強度の低下が抑制される。また、炭素の添加は酸素析出物 (BMD) の形成を促進する効果もある。特に好ましい炭素濃度は 1×10^{16} atoms/cm³ 以上である。炭素濃度の上限については、シリコン中の炭素の固溶度である 4×10^{17} atoms/cm³ まで可能であるが、余りに多い添加は結晶育成時に有転位化を促進する。このため実操業上は 1×10^{17} atoms/cm³ 以下が好ましい。

一方、本発明の第2の高抵抗シリコンウエーハにおいては、セコエッチングによって検出される grown-in 欠陥の密度を 1×10^8 c

m^{-3} 以下に制限したCOPフリー結晶が使用されることにより、COPフリー化のためのアルゴンアニールや水素アニールが不用になり、これらのアニールに伴う抵抗率変化が回避される。

また、本発明の第1の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、抵抗率が100 Ωcm 以上で、酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上、炭素濃度が $0.5 / 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ 以上である初期シリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を $12 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制御するものである。

本発明の第2の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、抵抗率が100 Ωcm 以上で、酸素濃度が $14 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上であり、且つセコエッチングによって検出されるgrown-in欠陥の密度が $1 \times 10^3 \text{cm}^{-3}$ 以下である初期シリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を $12 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制御するものである。

本発明の高抵抗シリコンウエーハの製造方法においては、酸素濃度が $14 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上、炭素ドーパの場合は $12 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上の高酸素高抵抗シリコンウエーハが初期基板として使用されることにより、製造コストが低減される。初期酸素濃度が高いことに加え、熱処理後の残存酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下と低く、且つ酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理の2段熱処理が実施され

ることにより、大型の酸素析出物（BMD）が高密度に形成される。具体的には、 $0.2\ \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）を 1×10^4 個/ cm^2 以上の高密度で形成できる。これにより、ゲッタリング能に優れた高抵抗シリコンウエーハが製造される。残存酸素濃度が $1.2 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下に制限されることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が抑制される。

酸素析出物（BMD）、特にウエーハ表層部に存在する酸素析出物（BMD）は、デバイス形成プロセスにおける有害な欠陥となり、デバイス特性を劣化させる原因になる。この問題に対しては、酸素析出物（BMD）を析出させる前に酸素外方拡散熱処理を行い、酸素析出物（BMD）の析出成長を阻止することにより、ウエーハの表層部に DZ（Denuded Zone）層を形成するのが有効である。また、COP フリー結晶を使用しない場合は、デバイス特性向上の点から、結晶成長過程で生じる COP、転位クラスタ等の grown-in 欠陥をウエーハ表層部から排除することも重要あり、これに対しては酸素外方拡散熱処理での雰囲気選択が有効である。

初期基板に対する炭素ドーピングは、酸素析出物（BMD）の形成を促進する作用も有する。この作用のため、炭素ドーピングを行う場合は、初期基板における酸素濃度の下限を $1.2 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ まで下げても、十分な総量の酸素析出物（BMD）が確保される。特に好ましい炭素濃度は $1 \times 10^{18}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上である。炭素濃度の上限については、シリコン中の炭素の固溶度である $4 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ まで可能であるが、余りに多い添加は結晶育成時に有転位化を促進する。このため実操業上は $1 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下が好ましい。

デバイス形成プロセスにおいて酸素析出物（BMD）が欠陥部になる状態に対しては、ウエーハ表面から少なくとも $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の深さにわたり DZ（D e n u d e d Z o n e：無欠陥）層を形成することが好ましい。ここにおける DZ 層は、乾燥酸素雰囲気中において $1000^{\circ}\text{C} \times$
5 16 時間の熱処理後、ウエーハを劈開し、選択エッチング液〔 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CrO}_3 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1200\text{cc} : 600\text{cc} : 250\text{g} : 40\text{g} : 1700\text{cc} : 1200\text{cc}$ 〕でウエーハ劈開面を $2\text{ }\mu\text{m}$ エッチングし、光学顕微鏡にてウエーハ表面からウエーハ深さ方向に 1 点目のエッチピットが観察されるまでの
10 距離で規定する。

このような DZ 層をウエーハ表層部に形成する方法としては、酸素析出核形成熱処理の前に、ウエーハに $1100 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で 1 ～ 5 時間の酸素外方拡散熱処理を施すのが好ましい。この酸素外方拡散熱処理により、ウエーハ表層部が低酸素化し、酸素析出物（BMD）
15 の形成成長が阻止されることにより、DZ 層が形成される。

酸素外方拡散熱処理は、窒素含有ガス雰囲気で行うことができる。又、水素ガス雰囲気、又はアルゴンガス雰囲気、若しくはこれらの混合ガス雰囲気で行うことができる。例えば p 型ウエーハの場合、水素ガス雰囲気で行うことでウエーハ表層部のボロンが外方拡散して濃度低下がお
20 こり、高抵抗化が推進される。また、COP と称される結晶育成時に形成される grown-in 欠陥が溶体化し、ウエーハ表層部ではサイズの縮小化、更には消滅が可能となり、酸素析出物（BMD）の不在と併せてウエーハ品質を向上させることができる。一方、アルゴンガス雰囲気で行うことにより、水素ガス雰囲気の場合と同様に grown-in
25 欠陥が消滅する。その反面、熱処理を行う環境によっては外部からボロンが内方拡散し、ウエーハ表層部で濃度が高くなり、抵抗率を下げるこ

とが懸念される。COPフリー結晶を使用した場合は、これらの水素アニールやアルゴンアニールが不用になることは前述したとおりである。即ち、COPフリー結晶を使用する場合の酸素外方拡散熱処理は、窒素含有ガス雰囲気好ましい。

- 5 酸素外方拡散熱処理については、前述した高温長時間の熱処理に代えて急速昇降温熱処理（RTA: Rapid Thermal Anneal）を行うことができる。ランプアニールとも呼ばれるこのRTA処理は、非常に短時間でウェーハ表層部の酸素を外方拡散させることができる。更には、このRTA処理を高温の窒素ガス含有雰囲気で行うことで、ウェーハ内部に過剰の空孔が十分に注入されることから、その後の酸素析出核形成熱処理においてウェーハ内部への酸素析出核形成を促進させる効果がある。しかも、使用するウェーハの初期酸素濃度が非常に高い場合には、このRTA処理を行うだけでウェーハ内部への酸素析出核形成も行われることから、その後の低温の酸素析出核形成熱処理を省略することもできる。また後述するように、このRTA処理はCOPフリー結晶を使用する場合に特に有効である。
- 10
- 15

- 即ち、COPフリー結晶のなかには、空孔が優勢な領域と格子間シリコンが優勢な領域とが混在したウェーハ（例えばOSFリングが面内に発生したウェーハなど）もあり、このような結晶領域が混在するウェーハを使用した場合、ウェーハの径方向においてBMDの析出密度にばらつきが生じ、面内で均一なゲッターリング能が発揮されない。しかるに、高温でRTA処理を施すと、ウェーハ表面から空孔が十分に注入されるため、径方向の空孔濃度が均一化し、径方向のBMD析出量が均一化する作用がある。加えて昇降温速度が速いことによるas grownで存在するサイズの小さな酸素析出核の消滅作用があることから、その後
- 20
- 25
- に形成される酸素析出物のサイズが均一化する効果もある。そして、高

温 R T A 処理による酸素外方拡散効果により、ウエーハ表層部に D Z 層が確保される。

また、ウエーハ全面が同一結晶領域からなる C O P フリー結晶（例えば O S F リングが閉じた酸素析出促進領域のみからなるウエーハ）を使用する場合には、R T A 処理を用いなくても、酸素外方拡散熱処理（窒素ガス含有雰囲気）を実施することによってウエーハ径方向の B M D の均一化を達成することができる。

即ち、C O P フリー結晶が結晶領域混在型の場合は、酸素外方拡散熱処理として R T A 処理が好適であり、同一結晶領域型の場合は、R T A 処理でも通常の酸素外方拡散熱処理（窒素ガス含有雰囲気）でもよい。

R T A 処理の条件は $1150 \sim 1300^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 60$ 秒が好ましい。なぜなら 1150°C よりも低い温度では、ウエーハ表層部に十分な D Z 層厚みを確保することができない。また、ウエーハ内部に十分な空孔が注入されず、酸素析出核の形成促進効果が得られない。一方、 1300°C を超える温度では、熱処理時にウエーハにスリップ転位が発生してしまい、デバイス特性に支障をきたすことになる。熱処理時間としては、上記の温度範囲において 60 秒以下の加熱で、十分な D Z 層の確保と、酸素析出核形成に必要な空孔量を十分に注入することができる。熱処理雰囲気は 空孔注入作用の大きい窒素雰囲気を基本とし、窒素ガスあるいはアンモニアガスに少量の酸素ガス或いは不活性ガス（A r ガス等）を混合させてもよい。

酸素析出核形成熱処理としては、 $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で 5 時間以上の低温熱処理が好ましく、雰囲気は窒素、酸素、水素、アルゴン、或いはこれらの混合ガス雰囲気のいずれであってもよく、特に限定するものではない。熱処理温度が 500°C 未満の場合は、酸素の過飽和度が高いものの酸素の拡散速度が遅く、酸素析出核形成を起こさせるには長時

間を要し、工業生産性を考えると対応が困難となる。900℃超の場合は、酸素の拡散速度は増すが、過飽和度が低く、十分な酸素析出核密度を実現することが困難となる。また、熱処理時間は熱処理温度、基板酸素と関係し、酸素濃度が $1.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上と非常に高い場合であっても、5時間未満の場合は十分な酸素析出核密度を実現することが困難である。特に好ましい酸素析出核形成熱処理温度は700～900℃である。これは650℃で30分のサーマルドナー消去熱処理を行っても、再度650℃近傍の温度域に長時間滞在すると、ニュードナーが形成され、抵抗率の変化を生じることが本発明者らによる調査から判明したことによる。このニュードナーの形成は抵抗率が500Ωcm以上のウエーハで顕著である。従って、700～900℃の酸素析出核形成熱処理は、500Ωcm以上のウエーハに特に有効である。

酸素析出核形成熱処理に続く酸素析出物成長熱処理としては、950～1050℃の温度で10時間以上の中温熱処理が好ましい。熱処理温度が950℃未満の場合は、500～900℃の温度範囲の酸素析出核形成熱処理で形成した酸素析出核サイズと、950℃未満で成長する核サイズとの差が小さく、基板酸素濃度の低減、及びゲッタリングに必要な大きさの酸素析出物として成長することが困難になる。1050℃超の場合は、500～900℃の温度範囲の酸素析出核形成熱処理で形成した酸素析出核サイズと、950℃未満で成長する核サイズとの差が大きく、作り込んだ酸素析出核が消滅し、密度が低下する。熱処理時間が10時間未満の場合は、基板酸素濃度の低減、及びゲッタリングに必要な大きさの酸素析出物まで成長することが困難になる。

25 図面の簡単な説明

図1はサーマルドナーがウエーハの抵抗率に与える影響を示すグラフ

である。図 2 は結晶欠陥の一般的な径方向分布を示す横断面図である。
図 3 は結晶引上げ速度を変化させたときの結晶欠陥分布の位置変化を示
す縦断面図である。図 4 は本発明の実施形態における処理手順を示すフ
ローである。図 5 は同実施形態における熱処理のヒートパターンを示す
5 グラフである。図 6 はウエーハ中の炭素濃度と転位移動距離との関係を
示すグラフである。

発明の実施の形態

以下に本発明の実施形態を図 4（本発明の実施形態における処理手順
10 を示すフロー）及び図 5（同実施形態における熱処理のヒートパターン
を示すグラフ）に基づいて説明する。

（第 1 実施形態）

本実施形態では、先ず通常の C Z 法により、高酸素・高抵抗の炭素ド
ープシリコン単結晶を育成し、そのシリコン単結晶から、外周縁部に O
15 S F リングが存在し、その内側に C O P が存在した酸素濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以上、炭
素濃度が $0.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上で、高抵抗（ $100 \Omega \text{ cm}$ 以上）の初期基板を採取する（S1～3）。

初期基板には、必要に応じ、 $1100 \sim 1250^\circ\text{C} \times 1 \sim 5$ 時間の酸
20 素外方拡散熱処理を施す（S4）。この酸素外方拡散熱処理により、後
述する熱処理で酸素析出物（BMD）の形成を阻止する。これにより、
製品ウエーハの表面から少なくとも $5 \mu\text{m}$ 以上の深さにわたって D Z（
D e n u d e d . Z o n e）層を形成する。

この酸素外方拡散熱処理は、前述したとおり、窒素ガスと酸素ガスの
25 混合ガス雰囲気で行うことができる。また、水素ガス雰囲気中で行うこ
とができる。また、アルゴンガス雰囲気中で行うことができる。更に、

水素とアルゴンの混合ガス雰囲気中で行うことができる。

- 5 以上のごとき初期基板に対して、まず酸素析出核形成熱処理として、
500～900℃×5時間以上の低温熱処理を行う（S5）。好ましく
は700℃以上で行う。次いで、酸素析出物成長熱処理として、950
～1050℃×10時間以上の中温熱処理を行う（S6）。

- 5 これらの熱処理により、100Ωcm以上の高抵抗シリコンウエーハ
の内部に0.2μmサイズ以上の酸素析出物（BMD）を 1×10^4 個
/cm²以上の密度で形成し、且つウエーハ中の酸素濃度を 1.2×10^{17}
atoms/cm³（ASTM F-121, 1979）以下に低減
10 する（S7）。

- 具体的なウエーハ中の酸素濃度（ASTM F-121, 1979）
は、サーマルドナーのより効果的な抑制のために、ウエーハの抵抗率が
100Ωcm以上300Ωcm未満の場合は 1.2×10^{17} atoms/
cm³以下、300Ωcm以上2000Ωcm未満の場合は 7×10^{17}
15 atoms/cm³以下、2000Ωcm以上の場合 5.8×10^{17}
atoms/cm³以下とする。

こうして製造されたシリコンウエーハ製品がデバイスメーカーに出荷
される（S8）。この製品の特徴は以下のとおりである。

- 第1に、酸素濃度が比較的高い汎用のシリコンウエーハを初期基板と
20 するので経済性に優れる。第2に、大型の酸素析出物（BMD）が高密
度に形成されることによりゲッタリング能に優れる。第3に、最終酸素
濃度が低く、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での
酸素サーマルドナーの発生が抑制される。第4に、結晶育成段階で炭素
ドーピングを行ったため、機械的強度が高い。第5に、初期基板に対して酸
25 素外方拡散熱処理を施すことにより、表層部にDZ（Denudd
Zone）層を形成した製品は、デバイス特性に特に優れる。第6に、

酸素外方拡散熱処理での雰囲気として水素ガス、アルゴンガスを選択したものでは、grown-in欠陥の縮小、更には消滅も可能であり、ウェーハ表面上で観察される $0.12\mu\text{m}$ サイズ以上のLPD (Light Point Defect) の密度を $0.2\text{個}/\text{cm}^2$ 以下に低減することができる。

(第2実施形態)

本実施形態では、ホットゾーンなどに工夫を講じたCZ引き上げ装置により、図3中にA-Bで示すCOPフリー結晶を引き上げ軸方向に長く成長させ、その結晶部分から全面完全無欠陥のシリコンウェーハを採取する(S1, 2)。具体的には、セコエッチングによって検出されるgrown-in欠陥の密度が $1\times 10^8\text{ cm}^{-3}$ 以下である完全無欠陥ウェーハを採取する。この初期基板は高酸素〔酸素濃度 $14\times 10^{17}\text{ atoms}/\text{cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上〕で、且つ高抵抗($100\Omega\text{ cm}$ 以上)である。

機械強度の向上を目的として、炭素ドーピング($0.5\times 10^{18}\text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上)を行うことができる(S3)。この場合、後の熱処理でウェーハ表層部の酸素析出物(BMD)の成長が促進されるため、初期基板中の酸素濃度が $12\times 10^{17}\text{ atoms}/\text{cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上まで許容される。

初期基板には、必要に応じ、 $1100\sim 1250^\circ\text{C}\times 1\sim 5$ 時間の酸素外方拡散熱処理を施す(S4)。この酸素外方拡散熱処理により、後の熱処理での酸素析出物(BMD)の形成を阻止する。これにより、製品ウェーハの表面から少なくとも $5\mu\text{m}$ 以上の深さにわたってDZ (Denuded Zone) 層を形成する。この酸素外方拡散熱処理は、窒素ガスと酸素ガスの混合ガス雰囲気で行い、水素アニールやアルゴンアニールは避ける。

以上のごとき初期基板に対して、まず酸素析出核形成熱処理として、
500～900℃×5時間以上の低温熱処理を行う（S5）。好ましくは
700℃以上で行う。次いで、酸素析出物成長熱処理として、950
～1050℃×10時間以上の高温熱処理を行う（S6）。

- 5 前記外方拡散熱処理に代えて、窒素ガス雰囲気中で1150～1300℃×1～60秒のRTA処理を行うこともできる。結晶領域混在型の結晶の場合はRTA処理が推奨されるが、同一結晶領域型の結晶の場合は何れを実施してもよい。なお、前述したように、酸素濃度の高い初期基板、例えば酸素濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以上の初期基板を使用する場合には、酸素析出核形成熱処理は不要である。

- 10 これらの熱処理により、100Ωcm以上の高抵抗シリコンウエーハの内部に0.2μmサイズ以上の酸素析出物（BMD）を 1×10^4 個/cm²以上の密度で形成し、且つウエーハ中の酸素濃度を $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下に低減する（S7）。

- 具体的なウエーハ中の酸素濃度（ASTM F-121, 1979）は、サーマルドナーのより効果的な抑制のために、ウエーハの抵抗率が100Ωcm以上300Ωcm未満の場合は $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、300Ωcm以上2000Ωcm未満の場合は $7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、2000Ωcm以上の場合は $5.8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする。

こうして製造されたシリコンウエーハ製品の特徴は以下のとおりである。

- 25 第1に、酸素濃度が比較的高い汎用のシリコンウエーハを初期基板とするので経済性に優れる。第2に、大型の酸素析出物（BMD）が高密

度に形成されることによりゲッターリング能に優れる。第3に、最終酸素濃度が低く、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生が抑制される。第4に、COPフリーの結晶を使用していることにより、酸素外方拡散熱処理を行う場合も、窒素ガス含有雰囲気で行うことができ、水素アニールやアルゴンアニールを回避できる。したがって、これらのアニールによる抵抗変化も回避される。それにもかかわらず、grown-in欠陥がなく、ウェーハ表面上で観察される $0.12\mu\text{m}$ サイズ以上のLPD (Light Point Defect) の密度を $0.2\text{個}/\text{cm}^2$ 以下に低減することができる。

結晶育成段階で炭素ドーピングを行った場合は、機械的強度が高い。初期基板に対して酸素外方拡散熱処理やRTA処理を実施し、表層部にDZ (Denuded Zone) 層を形成した製品は、デバイス特性に特に優れる。

次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することより、本発明の効果を明らかにする。

(比較例1)

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C}\times 30\text{分}$ の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $1300\Omega\text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $13\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ の8インチn型供試ウェーハを複数枚用意し、ウェーハ中に存在するgrown-in欠陥の密度及び $0.2\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度を測定した。測定は以下の要領で行った。ウェーハ中に存在するgrown-in欠陥の密度は $3.05\times 10^5\text{個}/\text{cm}^2$ であり、酸素析出物は $1\times 10^3\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であった。

(grown-in欠陥密度の測定法)

- ① ウエーハ表面の grown-in 欠陥を顕在化させるため、ウエーハをエッチング液に浸漬する。エッチング液の配合比は、 $\text{HF} : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.15mol) = $2 : 1$ であり、浸漬時間は 30 分間である。
- 5 ② エッチング後に光学顕微鏡にてウエーハ表面におけるエッチピット (grown-in 欠陥) 密度を測定。
(BMD 密度の測定法)
- ① 乾燥酸素雰囲気中において $1000^\circ\text{C} \times 16$ 時間の評価熱処理を実施。
- 10 ② 評価熱処理で形成された熱酸化膜を $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ のエッチング液で除去。
- ③ ウエーハを劈開した後、酸素析出物を顕在化させるための選択エッチングを行う。選択エッチング液の配合比は $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CrO}_3 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1200\text{cc} : 600\text{cc} : 250\text{g} : 40\text{g} : 1700\text{cc} : 1200\text{cc}$ 。エッチング量はウエーハ劈開面で $2\mu\text{m}$ 。
- 15 ④ 選択エッチング後に光学顕微鏡にてウエーハ劈開面におけるエッチピット密度を測定。
- また、供試ウエーハに対して $350 \sim 500^\circ\text{C} \times 1$ 時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。
- 20 残存酸素濃度が高く、サーマルドナーの形成による抵抗率の低下が顕著である $0.2\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) が観察されなかったため、ゲッタリング能は非常に乏しく、無いに等しい。

表 1

| TD形成熱処理 | 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 基板タイプ |
|----------------|----------------------------------|-------|
| なし | 1 3 4 1 | n |
| 350 °C/1h 熱処理後 | 1 1 6 1 | n |
| 400 °C/1h 熱処理後 | 4 9 4 | n |
| 450 °C/1h 熱処理後 | 1 3 7 | n |
| 500 °C/1h 熱処理後 | 4 4 . 8 | n |

10 (比較例 2)

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、650°C×30分の酸素ドナー除去熱処理を行った、抵抗率が約750 $\Omega \cdot \text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の8インチp型供試ウエーハを複数枚用意し、比較例1と同様に grown-in 欠陥密度の測定0.2 μm サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度の測定を行うと共に、サーマルドナー形成熱処理後の抵抗率の測定を行った。供試ウエーハ中に存在する grown-in 欠陥の密度は $2.77 \times 10^5 \text{ 個/cm}^3$ 、0.2 μm サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度は $1 \times 10^3 \text{ 個/cm}^2$ 以下であった。

20 サーマルドナー形成処理後の抵抗率を測定した結果を表2に示す。

残存酸素濃度が高く、サーマルドナーの形成による抵抗率の変化が顕著であり、熱処理温度が450°C及び500°Cの場合はp型からn型への反転が見られた。加えて、0.2 μm サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度が $1 \times 10^3 \text{ 個/cm}^2$ 以下であるため、ゲッターリング能は
25 非常に乏しい。

表 2

| T D 形成熱処理 | 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 基板タイプ |
|----------------|----------------------------------|--------|
| な し | 7 4 7 . 3 | p |
| 350 °C/1h 熱処理後 | 9 2 6 . 0 | p |
| 400 °C/1h 熱処理後 | 2 3 0 0 | p |
| 450 °C/1h 熱処理後 | 1 4 7 | n 型へ反転 |
| 500 °C/1h 熱処理後 | 1 4 . 4 | n 型へ反転 |

10 (比較例 3)

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、650°C×30分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約175 $\Omega \cdot \text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ である8インチp型供試ウエーハに対して、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。

15 酸素析出核形成熱処理では、温度550°Cに保持された反応炉内にウエーハを挿入した後、反応炉内を850°Cまで昇温して850°Cの温度で1時間保持した後、ウエーハを炉外へ取り出した。昇温速度等はランピング昇温開始から850°C×1時間の熱処理が終了するまでの延べ滞在時間が5～26時間になるように調整した。炉内雰囲気は窒素・酸素混合ガス雰囲気(窒素ガス100、酸素ガス3の流量比)とした。また
20 酸素析出物成長熱処理では、ウエーハを乾燥酸素雰囲気中で1000°C×16時間加熱した。

25 熱処理後、比較例1と同様にウエーハ中に存在するgrown-in欠陥の密度及び0.2 μm サイズ以上の酸素析出物(BMD)の密度を測定すると共に、サーマルドナー形成熱処理後の抵抗率を測定した。ま

た、酸素析出核形成熱処理前の供試ウェーハについて比較例 1 と同様の
grown-in 欠陥密度の測定を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

| | | | |
|----|----------------|----------------------------------|-------|
| 5 | TD 形成熱処理 | 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 基板タイプ |
| | なし | 175.5 | p |
| | 350 °C/1h 熱処理後 | 178 | p |
| | 400 °C/1h 熱処理後 | 178 | p |
| | 450 °C/1h 熱処理後 | 176 | p |
| 10 | 500 °C/1h 熱処理後 | 180 | p |

初期酸素濃度の低いウェーハを使用したことから、サーマルドナーの
形成による抵抗率の変化は軽微であるが、 $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素
析出物 (BMD) が観察されなかったため、ゲッタリング能は全く期待
できない。grown-in 欠陥の密度は 3.15×10^6 個/ cm^3
であった。

初期酸素濃度の低いウェーハを使用したことから、サーマルドナーの
形成による抵抗率の変化は軽微であるが、 $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素
析出物 (BMD) が観察されなかったため、ゲッタリング能は全く期待
できない。grown-in 欠陥の密度は 3.15×10^5 個/ cm^3
であった。

(比較例 4)

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30$ 分
の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $750 \Omega \text{cm}$ で、酸素濃
度 (ASTM F-121, 1979) が約 $15 \times 10^{17} \text{atoms}/\text{cm}^3$ の 8 インチ p 型供試ウェーハに対して、前記と同様の酸素析出核

形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。

熱処理後、赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定し、比較例 1 と同様にウェーハ中に存在する $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度を測定すると共に、 $350 \sim 500^\circ\text{C} \times 1$ 時間のサーマルドナー形成熱処理後の抵抗率を測定した。また、酸素析出核形成熱処理前の供試ウェーハについて比較例 1 と同様の grown-in 欠陥密度の測定を行った。結果を表 4 に示す。

表 4

| 10 | BMD 形成 熱処理 | 残 存 酸 素 濃 度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | TD形成熱処理 | 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 基 板 タイプ | BMD密度 ($\times 10^6$ cm ⁻²) |
|----|------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|------------|--|
| | な し | — | な し | 747.3 | p | — |
| | あ り | 4.16~4.80 | 350 $^\circ\text{C}$ /1h 熱処理後 | 1050~1169 | p | 3.9 ~7.1 |
| | あ り | 4.16~4.80 | 400 $^\circ\text{C}$ /1h 熱処理後 | 924~1072 | p | 3.9 ~7.1 |
| 15 | あ り | 4.16~4.80 | 450 $^\circ\text{C}$ /1h 熱処理後 | 917~1067 | p | 3.9 ~7.1 |
| | あ り | 4.16~4.80 | 500 $^\circ\text{C}$ /1h 熱処理後 | 1061~1193 | p | 3.9 ~7.1 |

残存酸素濃度が低く、サーマルドナーの形成による抵抗率の低下が軽微であることに加え、 $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度が $3.9 \sim 7.1 \times 10^6$ 個/cm² と多く、十分なゲッターリング能が確保される。また、grown-in 欠陥の密度は 2.77×10^6 個/cm² であった。しかし、熱処理後の各供試ウェーハに対して、RTA装置を用いて $1150^\circ\text{C} \times 30$ 秒で降温レート $70^\circ\text{C}/\text{sec}$ の熱処理を施した後、ADE9600 (日本ADE社製) によりウェーハの反り量を測定したところ、平均約 $50 \mu\text{m}$ 程度の反りが発生し、機械

的強度が弱いことが確認された。

(比較例 5)

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $100 \sim 1500 \Omega \text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $1.4 \sim 1.7 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ の 8 インチ p 型供試ウエーハに対して、酸素外方拡散熱処理を行った後、前記と同様に酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。

酸素外方拡散熱処理では、窒素・酸素混合ガス雰囲気 (窒素ガス 10 : 酸素ガス 3 の流量比) に保持され、且つ 900°C に保持された反応炉内にウエーハを挿入し、速度 5°C/分 で 1150°C まで炉内温度を高め、炉内を 100% 窒素ガス雰囲気に切り替え、 1150°C で 2.5 時間保持した。その後、 900°C まで 4°C/分 の速度で降温して、ウエーハを取り出した。

熱処理後、赤外吸光分析法によりウエーハ中の残存酸素濃度を測定した。また比較例 1 と同様にウエーハ中に存在する $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度を測定すると共に、酸素析出物 (BMD) の密度測定における選択エッチング後、ウエーハ劈開面を光学顕微鏡にて観察し、ウエーハ表面からウエーハ深さ方向に 1 点目のエッチピットが観察されるまでの距離を DZ 層の層厚として測定した。また、酸素析出核形成熱処理前の供試ウエーハについて比較例 1 と同様の grown-in 欠陥密度の測定を行った。結果を表 5 に示す。

残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $7 \sim 12 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ と低く、サーマルドナーの形成による抵抗率の低下が軽微である。 $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度が $1.9 \sim 7.1 \times 10^8 \text{個/cm}^2$ と多く、ゲッターリング能に優れ

る。加えて、ウェーハの表層に $7\text{ }\mu\text{m}$ 厚以上の D Z 層が形成されており、且つ酸素析出物 (BMD) がウェーハ表面に突き抜けていなかったことから、評価エッチング量を加味すると、D Z 層の層厚は $9\text{ }\mu\text{m}$ 程度は確保されていたと推定される。但し、酸素外方拡散熱処理後の供試ウェーハへのスリップ転位の発生状況について X 線トポグラフ法により確認したところ、酸素外方拡散熱処理時に支持部材によってウェーハが支持される位置に対応する箇所において、長さ約 20 mm 程度のスリップ転位の発生が観察され、機械的強度が非常に弱いものであった。grown-in 欠陥の密度は約 3×10^5 個/ cm^2 であった。

表 5

| 初期酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/ cm^3) | 残存酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/ cm^3) | BMD 密度 (/ cm^2) | D Z 幅 (μm) | 酸素析出核形成 処理時間 |
|---|---|------------------------------|----------------------------|-----------------|
| 13.8 | 11.8 | 1.9×10^6 | 17 | 26 時間 |
| 14.6 | 12.4 | 2.1×10^6 | 13 | 26 時間 |
| 15.1 | 7.4 | 6.9×10^6 | 9 | 13 時間 30 分 |
| | 11.7 | 2.4×10^6 | 15 | 7 時間 15 分 |
| 15.7 | 7.1 | 7×10^6 | 8 | 13 時間 30 分 |
| | 11 | 2.5×10^6 | 13 | 7 時間 15 分 |
| 16.2 | 7.5 | 7.1×10^6 | 7 | 9 時間 20 分 |
| | 11.2 | 2.6×10^6 | 9 | 6 時間 |
| 16.8 | 8.1 | 7×10^6 | 7 | 7 時間 15 分 |
| | 11.6 | 2.9×10^6 | 10 | 5 時間 10 分 |

(比較例 6)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $100 \sim 1300\text{ }\Omega\text{ cm}$ で、酸素

濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $13 \sim 17 \times 10^{17}$ atoms/cm³ の範囲にある 7 水準 (A~G) の 8 インチ p 型供試ウェーハを用意した。各ウェーハに対して、酸素外方拡散熱処理を行った後、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。酸素外方
5 拡散熱処理は、比較例 5 において、炉内ガス雰囲気を窒素・酸素混合ガス雰囲気 (窒素ガス 100 : 酸素ガス 3 の流量比) から、水素ガス雰囲気又はアルゴンガス雰囲気に変更したものとした。

熱処理後、赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定し、
10 450℃×1 時間のサーマルドナー形成熱処理後のウェーハの抵抗率を測定して、酸素濃度による抵抗率の変化を調査した。また、比較例 1 と同様に熱処理後の各サンプルウェーハ中に存在する 0.2 μm サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度を測定すると共に、酸素析出物 (BMD) の密度測定における選択エッチング後、ウェーハ劈開面を光学顕微鏡にて観察し、ウェーハ表面からウェーハ深さ方向に 1 点目のエッチ
15 ピットが観察されるまでの距離を DZ 層の層厚として測定した。結果を表 6 に示す。

水素ガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウェーハは A, C, E であり、アルゴンガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウェーハは B, D, F, G である。0.2 μm サイズ以上の酸素析出
20 物 (BMD) の密度は 1×10^8 個/cm² 以上と多く、ゲッターリング能に優れる。ウェーハの表層に 5 μm 厚以上の DZ 層が形成されており、且つ酸素析出物 (BMD) がウェーハ表面に突き抜けていなかったことから、評価エッチング量を加味すると、DZ 層の層厚は 7 μm 程度は確保されていたと推定される。但し、酸素外方拡散熱処理後の供試ウ
25 エーハへのスリップ転位の発生状況について X 線トポグラフ法により確認したところ、酸素外方拡散熱処理時に支持部材によってウェーハが支

持される位置に対応する箇所において、長さ約 20 mm 程度のスリップ転位の発生が観察され、機械的強度が非常に弱いものであった。

表 6

| 5 | サンプル | 初期酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | 残存酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | BMD 密度 (/cm ³) | DZ 幅 (μ m) | 酸素析出核形成処理時間 | 初期抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) | T D 形成後抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) |
|----|------|--|--|-------------------------------|--------------------|-------------|-------------------------------|------------------------------------|
| | A | 13.5 | 12.1 | 1 e 6 | 15 | 26 時間 | 133 | 221 |
| | B | 14.7 | 12.4 | 1.7 e 6 | 11 | 26 時間 | 200 | 531 |
| | C | 15.0 | 7.2 | 5.1 e 6 | 8 | 13 時間 30 分 | 1003 | 1559 |
| 10 | D | 15.5 | 7.5 | 7.4 e 6 | 8 | 13 時間 30 分 | 1314 | 3097 |
| | E | 16.2 | 7.4 | 7.4 e 6 | 5 | 9 時間 20 分 | 660 | 960 |
| | F | 17.3 | 6.8 | 7.4 e 6 | 6 | 7 時間 15 分 | 820 | 1160 |
| | G | | 11.1 | 4 e 6 | 8 | 4 時間 50 分 | 786 | n 型へ反転 |

15 また、酸素濃度による抵抗率の変化を調査した結果によると、n 型 - p 型の反転がなく、且つ抵抗率の変化が初期値の 10 倍を超えない酸素濃度は、初期抵抗率が 100 Ω 以上 300 Ω cm 未満の場合は 1.2×10^{17} atoms/cm³ 以下、300 Ω 以上 2000 Ω cm 未満の場合は 7×10^{17} atoms/cm³ 以下、2000 Ω cm 以上の場合

20 . 5.8×10^{17} atoms/cm³ 以下である。すなわち、酸素析出核熱処理によって、初期の抵抗率に対する残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が上記の適正範囲に低下されている供試ウエーハ A ~ F では、サーマルドナーの形成による抵抗率の変化は軽微であるものの、供試ウエーハ G では、酸素析出核熱処理時間が短いことから、初期抵抗率に対する残存酸素濃度が高く、サーマルドナー熱処理後に n 型への

25 反転が見られた。

更に、サンプルA, C, Fの各3枚に対して酸素外方拡散熱処理前後でレーザーパーティクルカウンターによりウエーハ表面上の $0.12\mu\text{m}$ サイズ以上のLPD (Light Point Defect) の個数を調査した。結果を表7に示す。熱処理後は最大個数が3個/ウエーハ ($0.01\text{個}/\text{cm}^2$) であった。

表 7

| サンプル | 0.12 μm 以上の個数 (枚/ウエーハ) | |
|------|-----------------------------------|------|
| | 熱処理前 | 熱処理後 |
| A | 52 | 2 |
| C | 52 | 3 |
| F | 39 | 1 |

(実施例1)

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30\text{分}$ の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $750\Omega\text{cm}$ 、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $11 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、炭素濃度が約 $1 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ の8インチp型供試ウエーハに対して、比較例3と同様の酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行い、残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) を約 $4.5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ とした。

ウエーハ中に存在する $0.2\mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) の密度を測定したところ、初期酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $15 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ で、残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) を約 $4.5 \times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ まで下げた比較例4とほぼ同じ $4.3 \sim 6.2 \times 10^8\text{個}/\text{cm}^2$ が確保された。酸素析出核形成熱処理前の供試ウエーハについて比較例1と同

様の grown-in 欠陥密度の測定を行ったところ、grown-in 欠陥の密度は 3.2×10^5 個/cm³ であった。また、熱処理後の各供試ウェーハに対して、RTA装置を用いて $1150^\circ\text{C} \times 30$ 秒で降温レート $70^\circ\text{C}/\text{sec}$ の熱処理を施した後、ADE9600（日本ADE社製）によりウェーハの反り量を測定したところ、反り量は平均約 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり機械的強度に優れていた。

（実施例2）

通常育成シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $750\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、酸素濃度（ASTM F-121, 1979）が約 15×10^{17} atoms/cm³、炭素濃度が約 1×10^{18} atoms/cm³ の8インチp型供試ウェーハに対して、比較例3と同様の酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行い、残存酸素濃度（ASTM F-121, 1979）を約 4.5×10^{17} atoms/cm³ とした。

ウェーハ中に存在する $0.2\ \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）の密度を測定したところ、酸素濃度（ASTM F-121, 1979）が約 15×10^{17} atoms/cm³ で、残存酸素濃度（ASTM F-121, 1979）を約 4.5×10^{17} atoms/cm³ まで下げた比較例4より格段に多い $6.4 \sim 7.7 \times 10^8$ 個/cm² が確認された。酸素析出核形成熱処理前の供試ウェーハについて比較例1と同様の grown-in 欠陥密度の測定を行ったところ、grown-in 欠陥の密度は 3.4×10^5 個/cm³ であった。また、熱処理後の各供試ウェーハに対して、RTA装置を用いて $1150^\circ\text{C} \times 30$ 秒で降温レート $70^\circ\text{C}/\text{sec}$ の熱処理を施した後、ADE9600（日本ADE社製）によりウェーハの反り量を測定したところ、反り量は平均約 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり機械的強度に優れていた。

(実施例 3)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が $110 \sim 2500 \Omega \text{cm}$ 、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が $14 \sim 16.5 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 、炭素濃度が $0.5 \sim 20 \times 10^8 \text{atoms/cm}^3$ の 8 インチ p 型供試ウエーハに対して、比較例 5 と同様の酸素外方拡散熱処理、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行い、残存酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) を $4.5 \sim 6 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ まで下げた。

10 熱処理後の供試ウエーハに室温でビッカース圧痕を導入した後、 $900^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の熱処理を行い、熱処理後に圧痕跡から発生した転位の移動距離を前記選択エッチング後に光学顕微鏡で測定した。測定した転位の移動距離とウエーハ中の炭素濃度との関係を図 6 に示す。ウエーハ中に大型の酸素析出物 (BMD) が高密度に存在するにもかかわらず、炭素濃度の増大に伴ってウエーハの機械的強度が効果的に向上する。

(実施例 4)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $500 \sim 2500 \Omega \text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $15 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 、炭素濃度が約 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ の範囲にある 3 水準の 8 インチ p 型ウエーハ (Z1~Z3) に対して、酸素外方拡散熱処理を行った後、酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行った。酸素外方拡散熱処理は、実施例 3 において、炉内ガス雰囲気

20 を窒素・酸素混合ガス雰囲気 (窒素ガス 100 : 酸素ガス 3 の流量比) から、水素ガス雰囲気又はアルゴンガス雰囲気に変更した。

熱処理後、赤外吸光分析法によりウエーハ中の残存酸素濃度を測定し

、450℃×1時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、抵抗率を測定し、酸素濃度による抵抗率の変化を調査した。また、ウエーハ中に存在する0.2μmサイズ以上の酸素析出物（BMD）の密度を測定すると共に、酸素析出物（BMD）の密度測定における選択エッチング後、ウエーハ劈開面を光学顕微鏡にて観察し、ウエーハ表面からウエーハ深さ方向に1点目のエッチピットが観察されるまでの距離をDZ層の層厚として測定した。結果を表8に示す。

表 8

| サンプル | 炭素濃度 ($\times 10^{18}$ atoms/cm ³) | 初期酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | 残存酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | BMD 密度 (/cm ³) | DZ幅 (μm) | 酸素析出 核形成 処理時間 | 初期 抵抗率 (Ω・ cm) | TD形成 後抵抗率 (Ω・ cm) |
|------|---|---|---|----------------------------------|-------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|
| Z1 | 1.0 | 15.2 | 4.6 | 6.6e6 | 10 | 16時間 | 2518 | 17000 |
| Z2 | 2.0 | 14.8 | 4.2 | 5.8e6 | 8 | 11時間 | 1232 | 1987 |
| Z3 | 1.1 | 15.1 | 2.8 | 7.2e6 | 8 | 51時間 | 521 | 725 |

Z1, Z2: 水素アニール, Z3: Arアニール

水素ガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウエーハはZ1とZ2であり、アルゴンガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウエーハはZ3である。何れのウエーハも残存酸素濃度が十分に低減されていることから、サーマルドナーの形成による抵抗率の低下は軽微である。0.2μmサイズ以上の酸素析出物（BMD）の密度が 5×10^6 個/cm³以上と多く、ゲッターリング能に優れる。ウエーハの表層に8μm厚以上のDZ層が形成されており、且つ酸素析出物（BMD）がウエーハ表面に突き抜けていなかったことから、評価エッチング量を加味すると、少なくともDZ層の層厚は10μm程度は確保されていたと推定される。

また、酸素外方拡散熱処理後の供試ウェーハにおけるスリップ転位の発生状況についてX線トポグラフ法により確認したところ、酸素外方拡散熱処理時に支持部材によってウェーハが支持される位置に対応する箇所において、長さ2～3mm程度のスリップ転位の発生が僅かに観察されるだけで、その後1150℃の温度で1時間の追加熱処理を施してもスリップ転位の長さに変化は見られず、非常に機械的強度に優れていた。

更に、全サンプルZ1～Z3に対して酸素外方拡散熱処理前後でレーザーパーティクルカウンターによりウェーハ表面上の0.12μmサイズ以上のLPD (Light Point Defect) の個数を調査した。結果を表9に示す。熱処理後は最大個数が3個/ウェーハ(0.01個/cm²)であった。

表 9

| サンプル | 0.12μm以上の 個数 (個/ウェーハ) | |
|------|--------------------------|------|
| | 熱処理前 | 熱処理後 |
| Z1 | 59 | 3 |
| Z2 | 38 | 3 |
| Z3 | 49 | 1 |

20 (実施例5)

シリコン単結晶インゴットから切り出し、650℃×30分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約100～1000Ωcmで、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約13～17×10¹⁷ atoms/cm³、炭素濃度が約1～2×10¹⁶ atoms/cm³の範囲にある6水準 (H～M) の8インチp型ウェーハに対して、実施例4と同様の酸素外方拡散熱処理を行った後、酸素析出核形成熱処理及び酸

素析出物成長熱処理を行った。但し、酸素外方拡散熱処理は、処理温度・時間を、実施例 4 で実施した $1150^{\circ}\text{C} \times 2.5$ 時間のとくと酸素拡散距離がほぼ等しくなるように、 1100°C では 5 時間保持、 1200°C では 1 時間保持とした。

- 5 熱処理後、供試ウェーハを 2 分割し、一方のサンプルについて赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定した。また、 $450^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、抵抗率を測定し、酸素濃度による抵抗率の変化を調査した。他方のサンプルではウェーハを劈開して選択エッチング後、劈開断面を光学顕微鏡にて観察し、ウェーハ表面からウェーハ深さ方向に 1 点目のエッチピットが観察されるまでの距離を DZ 層の層厚として測定した。結果を表 10 に示す。

表 10

| サン プル | 初 期 酸 素 濃 度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | 酸素外方拡散 処 理 条 件 | 残 存 酸 素 濃 度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | DZ 幅 (μm) | 初 期 抵 抗 率 ($\Omega \cdot$ cm) | TD 形成 後抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) |
|----------|---|-----------------------------|---|---------------------------|---|--|
| H | 13.3 | $1100^{\circ}\text{C}/5$ 時間 | 12 | 6 | 108 | 213 |
| I | | $1200^{\circ}\text{C}/1$ 時間 | 11.8 | 10 | 210 | 518 |
| J | 15.2 | $1100^{\circ}\text{C}/5$ 時間 | 7.1 | 5 | 1032 | 1629 |
| K | | $1200^{\circ}\text{C}/1$ 時間 | 7.3 | 7 | 939 | 1788 |
| L | 16.7 | $1100^{\circ}\text{C}/5$ 時間 | 7.4 | 5 | 722 | 1088 |
| M | | $1200^{\circ}\text{C}/1$ 時間 | 7 | 8 | 879 | 1276 |

- 水素ガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウェーハは H, I, L, M であり、アルゴンガス雰囲気中で酸素外方拡散熱処理を行った供試ウェーハは J, K である。 $1100^{\circ}\text{C} \times 5$ 時間から $1200^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間まで酸素拡散条件を変更しても、DZ 層の層厚は実施例 4 と同等

に確保され、残存酸素濃度もほぼ同じ程度に制御され、抵抗率の変化も同じ程度に抑えることが可能である。

また、実施例 4 と同様に供試ウエーハにおけるスリップ転位の発生状況について X 線トポグラフ法により確認したところ、1 時間の酸素外方拡散熱処理した供試ウエーハ I, K, M ではスリップ転位の発生は観察されず、5 時間の酸素外方拡散熱処理した供試ウエーハ H, J, L では実施例 4 と同じ程度のスリップ転位が観察されるだけであった。

サンプル H, J, K, M の各 4 枚に対して酸素外方拡散熱処理前後でレーザーパーティクルカウンターによりウエーハ表面上の $0.12 \mu\text{m}$ サイズ以上の LPD (Light Point Defect) の個数を調査した。結果を表 11 に示す。熱処理後は最大個数が 4 個/ウエーハ ($0.01 \text{ 個}/\text{cm}^2$) であった。

表 11

| サンプル | 0.12 μm 以上の 個数 (枚/ウエーハ) | |
|------|---------------------------------------|------|
| | 熱処理前 | 熱処理後 |
| H | 47 | 4 |
| J | 58 | 1 |
| K | 62 | 2 |
| M | 51 | 1 |

(実施例 6)

grown-in 欠陥の密度が $1 \times 10^8 \text{ 個}/\text{cm}^3$ 以下である酸素析出促進領域のみからなる COP フリーのシリコン単結晶インゴットと、同じく grown-in 欠陥の密度が $1 \times 10^8 \text{ 個}/\text{cm}^3$ 以下である酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域の 2 種類からなる COP フリーのシリコン単結晶インゴットを用意した。これらのインゴットから切

り出し、 $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $100 \sim 900 \Omega \text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121; 1979) が約 $14 \sim 17 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ の範囲にある7水準 (N~T) の6インチp型ウェーハに対して、 1150°C で2.5時間の酸素外方拡散熱処理を行った後、 $550 \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で5~26時間の酸素析出核形成熱処理を行い、更に 1000°C で16時間の酸素析出物成長熱処理を行った。熱処理条件について更に詳細に述べると、以下のとおりである。

酸素外方拡散処理では、温度 900°C に保持された反応炉内にウェーハを挿入した後、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 1150°C まで炉内温度を上昇した。この間のガス雰囲気は、窒素・酸素混合ガス雰囲気 (窒素ガス10:酸素ガス3の流量比) とした。そして 1150°C まで昇温後、ガス雰囲気を100%窒素ガス雰囲気に切替え、2.5時間保持した後、 900°C まで $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で降温し、 900°C でウェーハを炉内から取り出した。酸素外方拡散処理に続く酸素析出核形成熱処理も100%窒素ガス雰囲気で行った。

酸素析出促進領域は、酸素ガス雰囲気で高温長時間の熱処理を行うと、OSFが発生する性質を有する領域である。また、100%窒素ガス雰囲気では熱処理を行うと、ウェーハ表面に窒化物が形成され、表面粗れの問題が懸念される領域でもある。これらの問題が生じないようにガス雰囲気の検討を行い、上記のように決定した。

熱処理後、供試ウェーハを2分割し、一方のサンプルについて赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定した後、ウェーハを劈開して選択エッチングにより劈開断面を $2 \mu\text{m}$ エッチングし、その後、光学顕微鏡を用いた前述の方法によりDZ層の層厚を測定した。また $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物の密度を測定した。他方のサンプルに

については、450℃×1時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、抵抗率を測定し、酸素濃度による抵抗率の変化を調査した。結果を表12に示す。

表 1 2

| サンプル | 初期酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | 残存酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | BMD密度 (/cm ³) | DZ幅 (μ m) | 酸素析出核形成処理時間 | 初期抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) | T D 形成後抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) |
|------|--|--|------------------------------|-------------------|-------------|-------------------------------|------------------------------------|
| N | 13.7 | 11.6 | 2.2e6 | 15 | 26時間 | 194 | 382 |
| O | 15.4 | 11.9 | 2.2e6 | 11 | 7時間15分 | 101 | 139 |
| P | | 7.4 | 7.1e6 | 8 | 13時間30分 | 133 | 152 |
| Q | 17.1 | 10.6 | 4.8e6 | 8 | 5時間10分 | 544 | n型へ反転 |
| R | | 7.1 | 7.4e6 | 5 | 7時間15分 | 583 | 621 |
| S | 13.7 | 中心 11.6 | 2.2e6 | 15 | 26時間 | 194 | 382 |
| | | 外周 11.7 | 2.3e6 | 15 | | 200 | 390 |
| T | 14.2 | 中心 7.1 | 6.6e6 | 9 | 15時間20分 | 868 | 1823 |
| | | 外周 11.2 | 1.8e6 | 10 | | 912 | n型へ反転 |

N～S：酸素析出促進領域のみで形成
T：酸素析出促進領域と酸素析出抑制領域の2種類の領域から形成

サンプルN～Sは酸素析出促進領域のみからなるCOPフリーのウェーハである。サンプルTは酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域の2種類からなるCOPフリーのウェーハであり、そのウェーハ中心部は酸素析出促進領域、外周から20mmの周辺部が酸素析出抑制領域である。サンプルS及びTについては、残存酸素濃度、酸素析出物密度、DZ層厚及び抵抗率の各測定を、ウェーハ中心部と外周から20mmの周辺部で行った。他のサンプルではウェーハの中心部のみで測定を行った。

いずれのサンプル、測定箇所でも、ウエーハの表層に $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚以上の D Z 層が形成されており、且つ酸素析出物 (BMD) がウエーハ表面に突き抜けていなかったことから、評価エッチング量を加味すると、少なくとも D Z 層の層厚は $7\text{ }\mu\text{m}$ 程度は確保されていたと推定される。残存酸素濃度も $7\sim 12\times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 程度まで低減させることが可能である。

また、タイプが反転せず、抵抗率の変化が初期値の 10 倍を超さない基板酸素濃度 (酸素析出処理後の残存酸素濃度も含む) は、初期抵抗率が $300\text{ }\Omega\text{cm}$ 以下では約 $12\times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 以下、初期抵抗率が $2000\text{ }\Omega\text{cm}$ 未満では約 $8\times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 以下、初期抵抗率が $2000\text{ }\Omega\text{cm}$ 以上では $5.8\times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 以下である。

ウエーハ全面が酸素析出促進領域からなるサンプル N～S については、ウエーハ面内で均一に酸素析出物が形成されており、抵抗率のばらつきも少ないが、酸素析出促進領域と酸素析出抑制領域とが混在するサンプル T については、ウエーハ面内で酸素析出物の密度に差が生じ、低密度である酸素析出抑制領域 (ウエーハ周辺部) でのサーマルドナー形成による抵抗率の変化が大きく、ウエーハ面内で均一な抵抗率が得られなかった。

前述した実施例 5 においてアルゴン雰囲気で酸素外方拡散処理のみを行ったサンプル K と、本実施例において酸素外方拡散処理のみを行ったサンプル N について、ウエーハ表層における grown-in 欠陥密度を三井金属鉱業製 MO 601 欠陥評価装置を用いて測定した。この欠陥評価装置はウエーハ表面から数 μm 内部に存在する欠陥を検出することができる。結果は以下のとおりである。

アルゴン雰囲気で酸素外方拡散処理のみを行ったサンプル K においては

、ウエーハ表面の欠陥密度は 0.006 cm^{-2} であるのに対し、前記欠陥評価装置で測定した数 μm 内部における欠陥密度は 3.4 cm^{-2} である。これに対し、本実施例において酸素外方拡散処理のみを行ったサンプルN (COPフリー) においては、前記欠陥評価装置で測定した数 μm 内部における欠陥密度も 0.02 cm^{-2} と低位であった。

これから分かるように、アルゴン雰囲気での熱処理では、ウエーハ表面のごく表面に近い部分に存在する grown-in 欠陥しか消滅・縮小させることができない。また、水素ガス・アルゴンガス雰囲気で高温熱処理を行うと、熱処理前のウエーハ洗浄によって表面に形成されている自然酸化膜が除去され、活性なシリコン表面が露出するため、熱処理時の環境から混入する鉄などの重金属や、ボロン・リンなどのウエーハ抵抗率を変化させるドーパント不純物がウエーハ内部に混入することが懸念される。したがって、より高品質化を実現するには、結晶育成時から grown-in 欠陥を低減させた COP フリー結晶の使用が好ましい。

(実施例 7)

grown-in 欠陥の密度が 1×10^3 個/ cm^3 以下である酸素析出促進領域のみからなる COP フリーのシリコン単結晶インゴットと、同じく grown-in 欠陥の密度が 1×10^3 個/ cm^3 以下である酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域の 2 種類からなる COP フリーのシリコン単結晶インゴットとを用意した。これらのインゴットから切り出し、 $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約 $300 \sim 900 \Omega\text{cm}$ で、酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) が約 $13 \sim 15 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲にある 5 水準 (U~Y) の 6 インチ p 型ウエーハに対して下記の高速昇降温熱処理 (RTA 処理) を行った。

600℃に保持された炉内にウェーハを投入した後、50℃/秒の昇温速度で所定温度まで加熱し、所定時間保持の後、33℃/秒の降温速度で600℃まで冷却し、炉内からウェーハを取り出した。各ウェーハに対する加熱温度、保持時間及び雰囲気は以下のとおりである。

- 5 ウェーハU：1280℃で1秒処理（窒素ガス雰囲気）
 ウェーハV：1220℃で30秒処理（窒素ガス雰囲気）
 ウェーハW：1220℃で30秒処理（窒素ガス雰囲気）
 ウェーハX：1280℃で1秒処理（窒素ガス雰囲気）
 ウェーハY：1150℃で60秒処理（アンモニア+アルゴン混合雰

10 囲気）

熱処理後、供試ウェーハを2分割し、一方のサンプルについて赤外吸光分析法によりウェーハ中の残存酸素濃度を測定した後、ウェーハを劈開して選択エッチングにより劈開面を2μmエッチングし、その後、光学顕微鏡を用いた前述の方法によりDZ層の層厚を測定した。また0.

- 15 2μmサイズ以上の酸素析出物の密度を測定した。他方のサンプルについては、450℃×1時間のサーマルドナー形成熱処理を行った後、抵抗率を測定し、酸素濃度による抵抗率の変化を調査した。結果を表13に示す。

- 20 サンプルU～Xは酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域の2種類からなるCOPフリーのウェーハであり、そのウェーハ中心部は酸素析出促進領域、外周から20mmの周辺部が酸素析出抑制領域である。またサンプルYは酸素析出促進領域のみからなるCOPフリーのウェーハである。残存酸素濃度、酸素析出物密度、DZ層厚及び抵抗率の各測定は、全サンプルでウェーハの中心部と外周から20mmの周辺部で行った
- 25 。何れのサンプルにおいても、ウェーハ面内で均一な酸素析出物が形成されており、しかも抵抗率がウェーハ面内で均一である。即ち、RTA

処理によると、酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域が混在するCOPフリーウエーハにおいても抵抗率がウエーハ面内で均一化されるのである。

表 1 3

| サンプル | 初期酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | 残存酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/cm ³) | BMD密度 (/cm ³) | DZ幅 (μ m) | 酸素析出核形成処理時間 | 初期抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) | TD形成後抵抗率 ($\Omega \cdot$ cm) |
|------|--|--|------------------------------|-------------------|-------------|-------------------------------|----------------------------------|
| U | 1 4. 2 | 5. 1 | 9e6 | 9 | 5 時間 | 868 | 998 |
| | | 5. 2 | 9. 4e6 | 8 | 5 時間 | 912 | 1222 |
| V | 1 4. 2 | 6. 4 | 8. 2e6 | 9 | 5 時間 | 868 | 1120 |
| | | 6. 3 | 8. 3e6 | 9 | 5 時間 | 912 | 1213 |
| W | 1 4. 2 | 6. 9 | 7. 8e6 | 9 | 5 時間 | 868 | 1781 |
| | | 6. 9 | 7. 2e6 | 9 | 5 時間 | 912 | 2215 |
| X | 1 3. 0 | 1 1. 3 | 1. 2e6 | 1 6 | 1 0 時間 | 280 | 540 |
| | | 1 1. 2 | 1. 6e6 | 1 6 | 1 0 時間 | 280 | 550 |
| Y | 1 5. 1 | 5. 1 | 9. 7e6 | 8 | 5 時間 | 580 | 621 |
| | | 5. 3 | 9. 1e6 | 9 | 5 時間 | 601 | 623 |

上段：ウエーハ中心部（酸素析出促進領域） 下段：ウエーハ外周から20mmの位置

20 (実施例 8)

grown-in欠陥の密度が 1×10^8 個/cm³ 以下である酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域の2種類からなるCOPフリーのシリコン単結晶インゴットを用意した。このインゴットから切り出し、650℃ \times 30分の酸素ドナー消去熱処理を行った、抵抗率が約300～900 Ω cmで、酸素濃度(ASTM F-121, 197.9)が 1.4×10^{17} atoms/cm³、炭素濃度が 0.8×10^{18} atoms/cm³

cm^3 である 6 インチの p 型ウエーハに対して 1220°C で 30 秒（窒素ガス雰囲気）の高速昇降温熱処理（RTA 処理）を行った。

熱処理後、実施例 6 及び 7 と同様に残存酸素濃度、酸素析出物の密度、DZ 層の層厚及び抵抗率を測定した。各測定はウエーハの中心部と外周から 20 mm の周辺部で行った。ウエーハの中心部は酸素析出促進領域、外周から 20 mm の周辺部は酸素析出抑制領域である。測定結果を表 14 に示す。ウエーハ面内で均一な酸素析出物が形成されており、しかも抵抗率がウエーハ面内で均一である。

表 14

10

| 初期酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/ cm^3) | 残存酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms/ cm^3) | BMD 密度 (/ cm^3) | DZ 幅 (μm) | 酸素析出核形成処理時間 | 初期抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | TD 形成後抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
|---|---|------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------------------|---|
| 14.0 | 5.0 | 9.1e6 | 9 | 5 時間 | 586 | 685 |
| | 5.2 | 9.4e6 | 8 | | 592 | 712 |

15

上段：ウエーハ中心部（酸素析出促進領域） 下段：ウエーハ外周から 20 mm の位置

また、酸素外方拡散熱処理後の供試ウエーハにおけるスリップ転位の発生状況について X 線トポグラフ法により確認したところ、酸素外方拡散熱処理時に支持部材によってウエーハが支持される位置に対応する箇所において、0.5 mm 程度の支持跡が僅かに観察される程度であった。このことから、grown-in 欠陥の密度が 1×10^3 個/ cm^3 以下である COP フリーのウエーハにおいても炭素ドーパが機械的強度の改善に有効であることが分かる。

産業上の利用可能性

25

以上に説明したとおり、本発明の高抵抗シリコンウエーハは、ウエーハ内部に 0.2 μm サイズ以上の酸素析出物（BMD）が 1×10^4 個

5 cm^2 以上の密度で形成されていることにより、ゲッターリング能に優れる。初期基板として汎用の高酸素シリコンウエーハを使用できるので、製造コストを低減できる。ウエーハ中の酸素濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制限されていることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を抑制できる。

10 これに加え、ウエーハ中の炭素濃度を $0.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上に管理することにより、酸素析出物 (BMD) の多量形成に伴うウエーハ強度の低下を抑制できる。酸素析出物 (BMD) の形成を促進できることにより、初期基板中の酸素濃度の下限を $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) まで引下げできる。

15 また、セコエッチングによって検出される grown-in 欠陥の密度が $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 以下である COP フリーの結晶を使用することにより、COP フリー化のためのアルゴンアニールや水素アニールに伴う抵抗変化を回避できる。

20 本発明の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、酸素濃度が $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上の高酸素高抵抗シリコンウエーハを初期基板として使用することにより、製造コストを低減できる。初期酸素濃度が高いことに加え、熱処理後の残存酸素濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下と低く、且つ酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理の 2 段熱処理が実施されることにより、大型の酸素析出物 (BMD) を高密度に形成できる。具体的には、 $0.2 \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物 (BMD) を $1 \times 10^4 \text{ 個/cm}^2$ 以上の高密度で形成できる。
25 。これにより、ゲッターリング能に優れた高抵抗シリコンウエーハを製造

できる。そして、残存酸素濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制限されることにより、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素サーマルドナーの発生を抑制できる。

- 5 これに加え、ウェーハ中の炭素濃度を $0.5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上に管理することにより、酸素析出物 (BMD) の多量形成に伴うウェーハ強度の低下を抑制できる。また、酸素析出物 (BMD) の形成を促進できることにより、初期基板中の酸素濃度の下限を $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) まで引下げ
- 10 できる。

また、セコエッチングによって検出される grown-in 欠陥の密度が $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 以下である COP フリー結晶を使用することにより、COP フリー化のためのアルゴンアニールや水素アニールに伴う抵抗変化を回避できる。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. $100\ \Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を有する高抵抗シリコンウエーハであって、ウエーハ内部に $0.2\ \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）が 1×10^4 個/ cm^2 以上の密度で形成され、ウエーハ中の酸素濃度が $1.2 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下であり、炭素濃度が $0.5 \times 10^{16}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上である高抵抗シリコンウエーハ。
2. 前記ウエーハ表面上で観察される $0.12\ \mu\text{m}$ サイズ以上のLPD（Light Point Defect）密度が 0.2 個/ cm^2 以下に制御された請求の範囲第1項記載の高抵抗シリコンウエーハ。
3. $100\ \Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を有する高抵抗シリコンウエーハであって、セコエッチングによって検出されるgrown-in欠陥の密度が $1 \times 10^3\ \text{cm}^{-2}$ 以下であり、ウエーハ内部に $0.2\ \mu\text{m}$ サイズ以上の酸素析出物（BMD）が 1×10^4 個/ cm^2 以上の密度で形成され、ウエーハ中の酸素濃度が $1.2 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ （ASTM F-121, 1979）以下である高抵抗シリコンウエーハ。
4. 前記ウエーハ中の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上である請求の範囲第3項記載の高抵抗シリコンウエーハ。
5. 前記ウエーハ表面から少なくとも $5\ \mu\text{m}$ 以上の深さにわたってDZ（Denuded Zone）層が形成された請求の範囲第1項又は第3項記載の高抵抗シリコンウエーハ。
6. 前記抵抗率が $100\ \Omega\text{cm}$ 以上 $300\ \Omega\text{cm}$ 未満、 $300\ \Omega\text{cm}$ 以上 $2000\ \Omega\text{cm}$ 未満、 $2000\ \Omega\text{cm}$ 以上の各範囲にあるウエーハ中の酸素濃度（ASTM F-121, 1979）の値が、それぞれ $1.2 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下、 $7 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下

、5. $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の範囲に制御された請求の範囲第1項又は第3項記載の高抵抗シリコンウエーハ。

7. 抵抗率が $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上、炭素濃度が $0.5 / 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である初期シリコンウエーハを用い、
5 これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制御することを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

10 8. 抵抗率が $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が $14 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上であり、且つセコエッチングによって検出される grown-in 欠陥の密度が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下である初期シリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の
15 残存酸素濃度を $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制御することを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

9. 前記酸素析出核形成熱処理が $500 \sim 900^\circ \text{C}$ の温度で5時間以上の低温熱処理である請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコン
20 ウエーハの製造方法。

10. 前記低温熱処理の条件が $700 \sim 900^\circ \text{C} \times 5$ 時間以上である請求の範囲第9項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

11. 前記酸素析出物成長熱処理が $950 \sim 1050^\circ \text{C}$ の温度で10時間以上の高温熱処理である請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリ
25 コンウエーハの製造方法。

12. 前記酸素析出核形成熱処理の前に、前記ウエーハに $1100 \sim 1$

250℃の温度範囲で1～5時間の酸素外方拡散熱処理を施すことを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

5 13. 前記酸素外方拡散熱処理を窒素含有ガス雰囲気で行うことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

14. 前記酸素外方拡散熱処理を水素ガス又はアルゴンガス若しくはこれらの混合ガス雰囲気で行うことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

10 15. 前記酸素析出核形成熱処理の前に、前記ウエーハに急速昇降温熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

16. 前記急速昇降温熱処理の条件が窒素含有雰囲気中で1150～1300℃×1～60秒である請求の範囲第15項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

15 17. 前記初期シリコンウエーハ中の炭素濃度が $0.5/10^{16}$ atoms/cm³以上である請求の範囲第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

20

25

補正書の請求の範囲

[2003年9月26日 (26.09.03) 国際事務局受理：
出願当初の請求の範囲 1 及び17は補正された；他の請求の範囲は変更なし。]

1. 100 Ω cm以上の抵抗率を有する高抵抗シリコンウエーハであつて、ウエーハ内部に0.2 μ mサイズ以上の酸素析出物 (BMD) が1
5 $\times 10^4$ 個/cm² 以上の密度で形成され、ウエーハ中の酸素濃度が1
2 $\times 10^{17}$ atoms/cm³ (ASTM F-121, 1979) 以下であり、炭素濃度が0.5 $\times 10^{16}$ atoms/cm³ 以上である高抵抗シリコンウエーハ。
2. 前記ウエーハ表面上で観察される0.12 μ mサイズ以上のLPD
10 (Light Point Defect) 密度が0.2 個/cm² 以下に制御された請求の範囲第1項記載の高抵抗シリコンウエーハ。
3. 100 Ω cm以上の抵抗率を有する高抵抗シリコンウエーハであつて、セコエッチングによって検出されるgrown-in欠陥の密度が
15 1×10^3 cm⁻³以下であり、ウエーハ内部に0.2 μ mサイズ以上の酸素析出物 (BMD) が1 $\times 10^4$ 個/cm² 以上の密度で形成され、ウエーハ中の酸素濃度が12 $\times 10^{17}$ atoms/cm³ (ASTM F-121, 1979) 以下である高抵抗シリコンウエーハ。
4. 前記ウエーハ中の炭素濃度が0.5 $\times 10^{16}$ atoms/cm³ 以上である請求の範囲第3項記載の高抵抗シリコンウエーハ。
- 20 5. 前記ウエーハ表面から少なくとも5 μ m以上の深さにわたってDZ (Denuded Zone) 層が形成された請求の範囲第1項又は第3項記載の高抵抗シリコンウエーハ。
6. 前記抵抗率が100 Ω cm以上300 Ω cm未満、300 Ω cm以上2000 Ω cm未満、2000 Ω cm以上の各範囲にあるウエーハ中
25 の酸素濃度 (ASTM F-121, 1979) の値が、それぞれ12 $\times 10^{17}$ atoms/cm³ 以下、7 $\times 10^{17}$ atoms/cm³ 以下

、 $5.8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の範囲に制御された請求の範囲第1項又は第3項記載の高抵抗シリコンウエーハ。

7. (補正後) 抵抗率が $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上、炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である初期シリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の残存酸素濃度を $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制御することを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

- 10 8. 抵抗率が $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で、酸素濃度が $14 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以上であり、且つセコエッチングによって検出されるgrown-in欠陥の密度が $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 以下である初期シリコンウエーハを用い、これに酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を施すことにより、前記ウエーハ中の
- 15 残存酸素濃度を $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F-121, 1979) 以下に制御することを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

- 20 9. 前記酸素析出核形成熱処理が $500 \sim 900^\circ \text{C}$ の温度で5時間以上の低温熱処理である請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

10. 前記低温熱処理の条件が $700 \sim 900^\circ \text{C} \times 5$ 時間以上である請求の範囲第9項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

- 25 11. 前記酸素析出物成長熱処理が $950 \sim 1050^\circ \text{C}$ の温度で10時間以上の高温熱処理である請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

12. 前記酸素析出核形成熱処理の前に、前記ウエーハに $1100 \sim 1$

250℃の温度範囲で1～5時間の酸素外方拡散熱処理を施すことを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

13. 前記酸素外方拡散熱処理を窒素含有ガス雰囲気で行うことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

14. 前記酸素外方拡散熱処理を水素ガス又はアルゴンガス若しくはこれらの混合ガス雰囲気で行うことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

15. 前記酸素析出核形成熱処理の前に、前記ウエーハに急速昇降温熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

16. 前記急速昇降温熱処理の条件が窒素含有雰囲気中で1150～1300℃×1～60秒である請求の範囲第15項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

17. (補正後) 前記初期シリコンウエーハ中の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である請求の範囲第8項記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

20

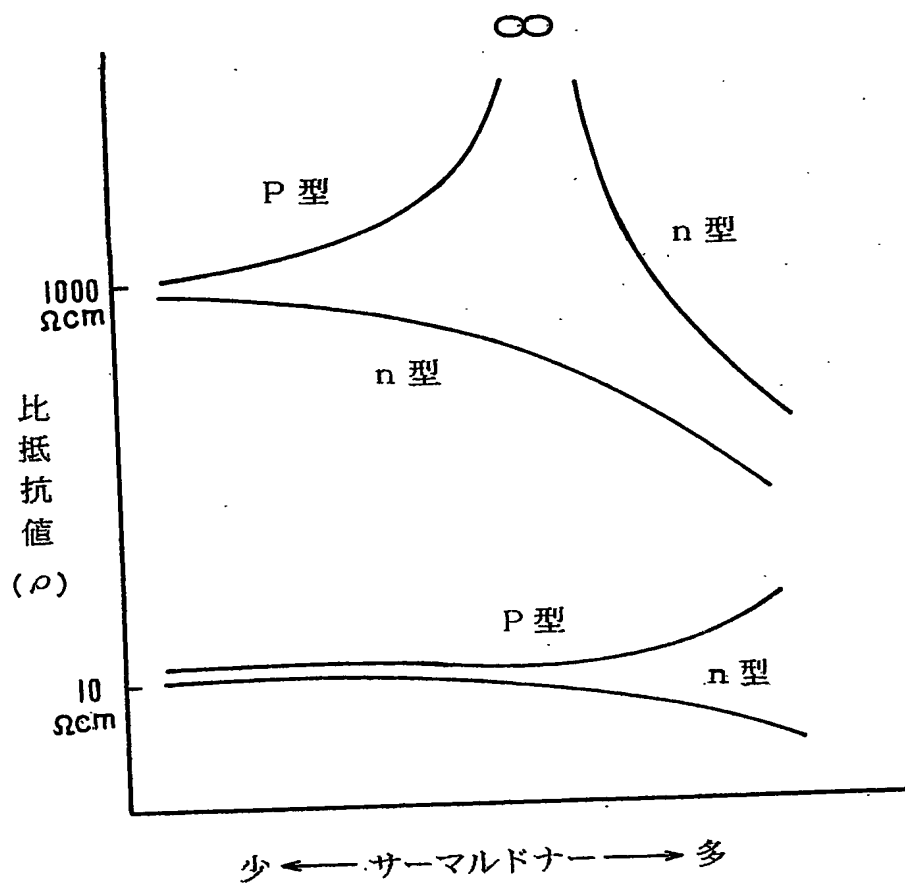
25

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第7項及び第17項における「・・・炭素濃度が $0.5 / 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ ・・・」は、「・・・炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ ・・・」の誤記であるため、補正した。

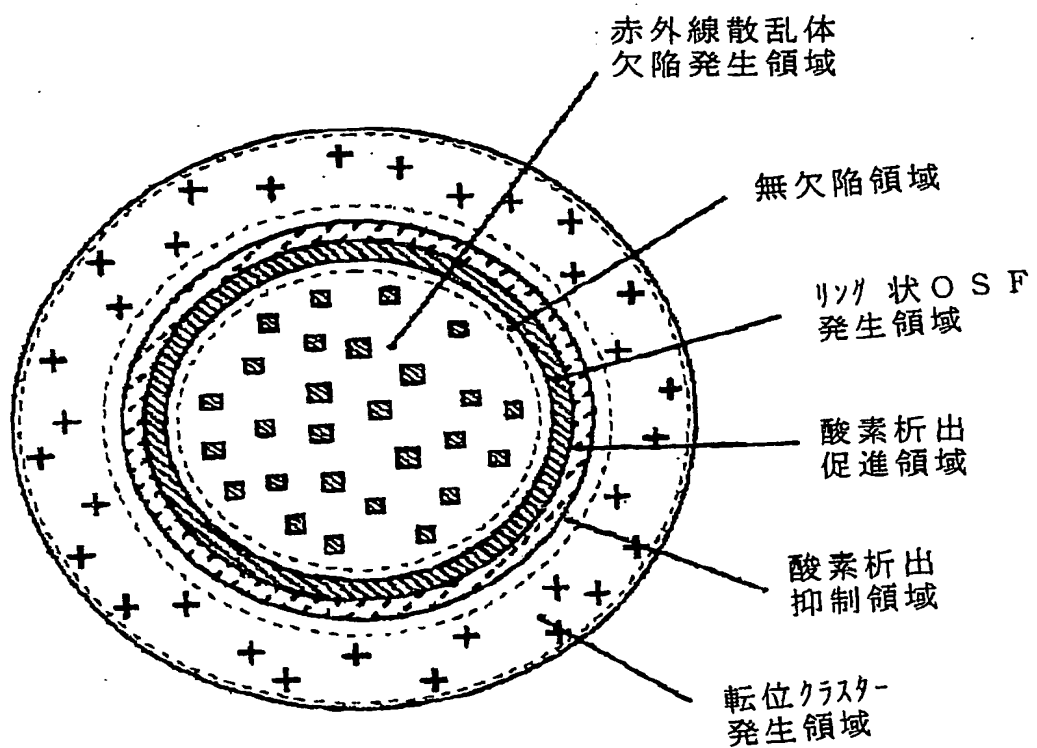


1



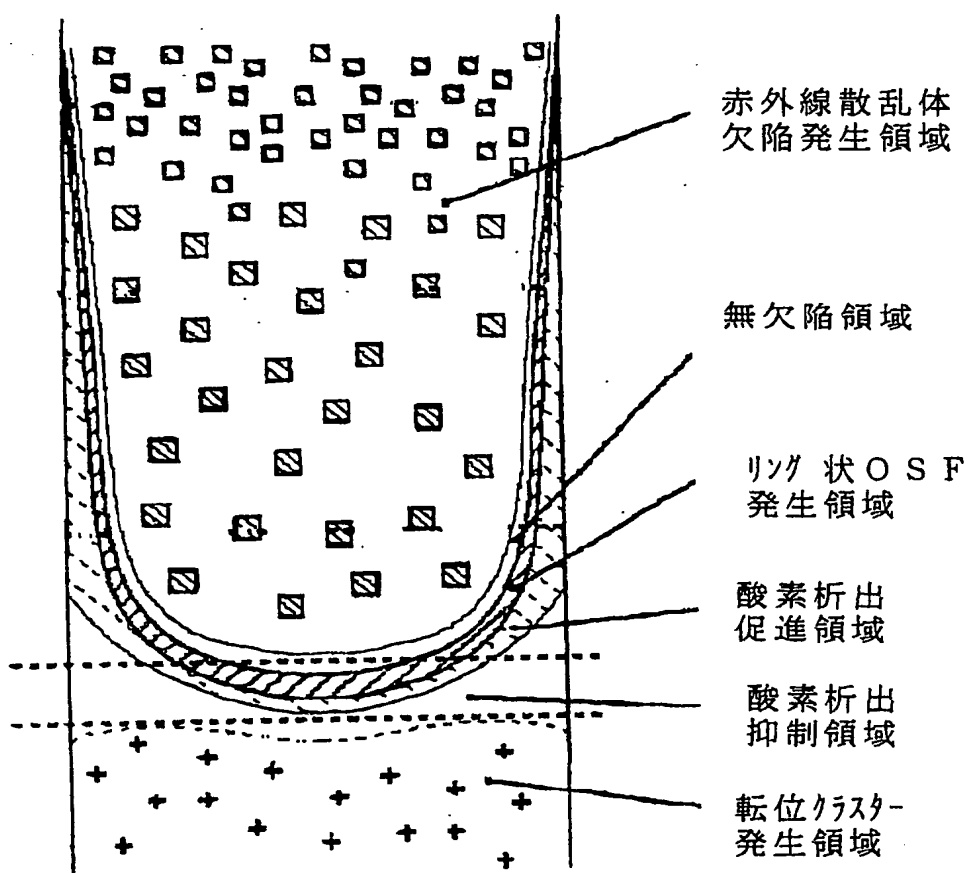


2



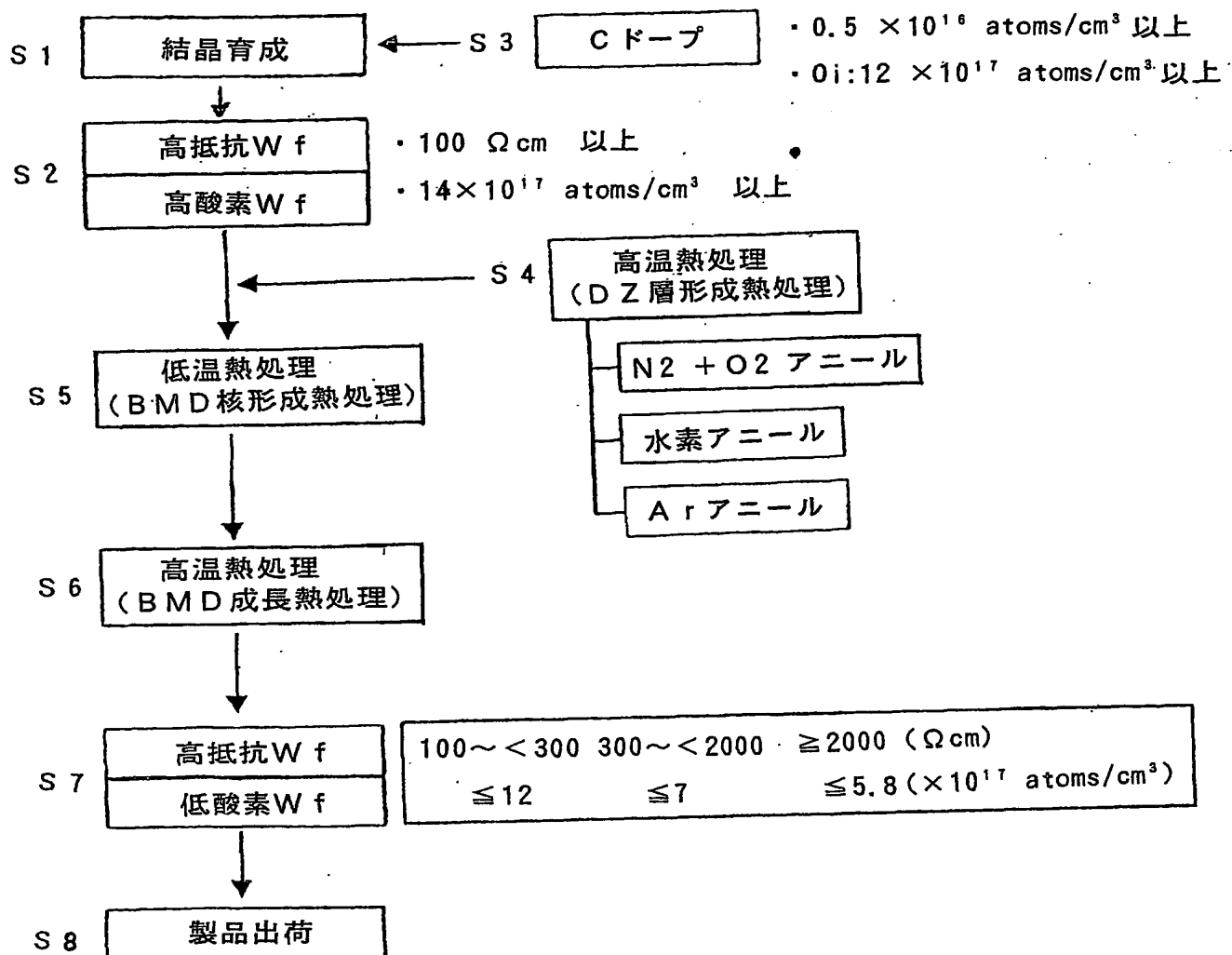


3



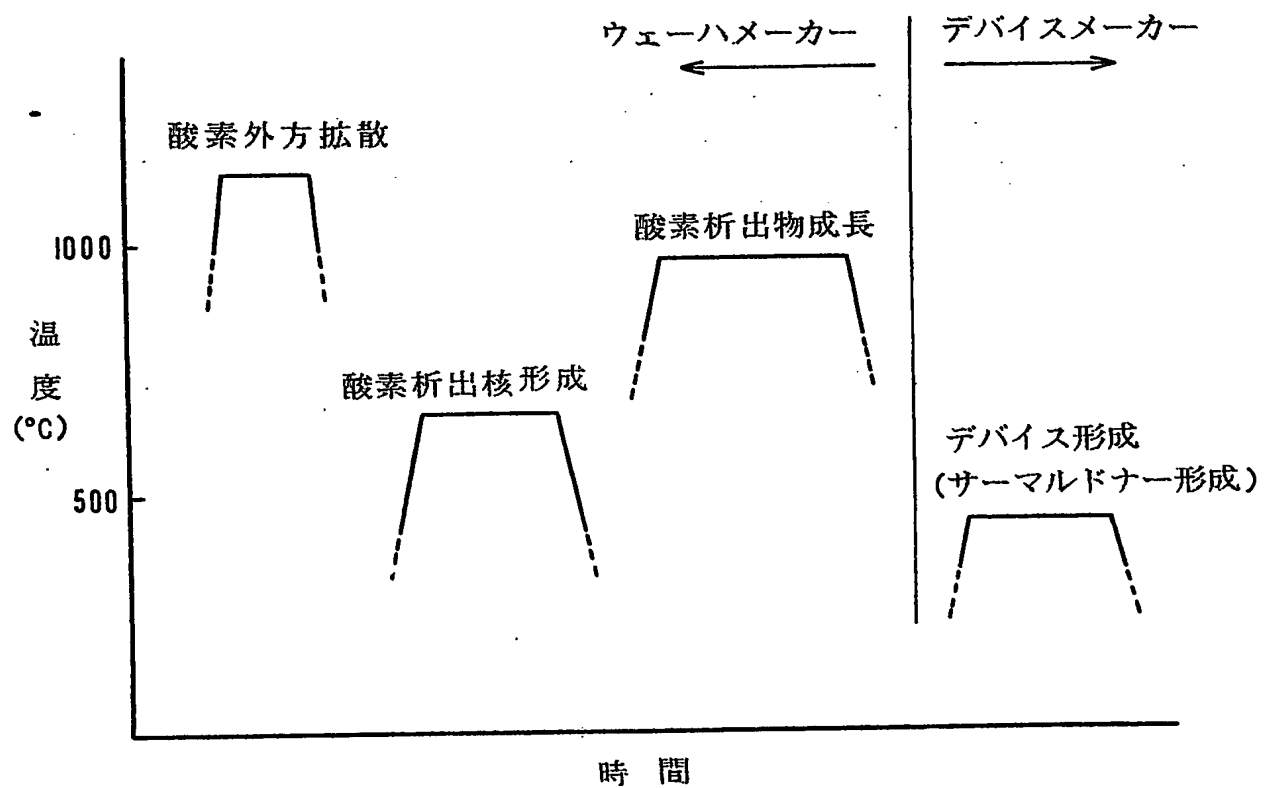


4



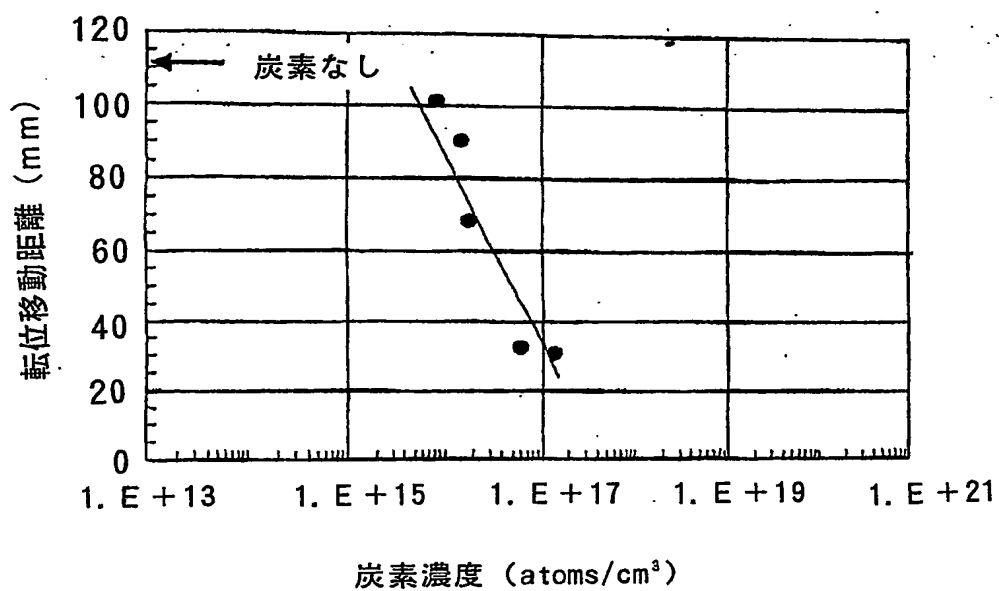


5





6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/322

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | EP 1087041 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.), 28 March, 2001 (28.03.01), Full text; Figs. 1 to 4 & WO 00/55397 A1 Full text; Figs. 1 to 4 & JP 2000-605810 A & KR 2001071250 A | 1-17 |
| Y | WO 02/25717 A1 (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 28 March, 2002 (28.03.02), Full text; Figs. 1 to 6 & JP 2002-100631 A | 1-17 |
| Y | JP 10-150048 A (Sumitomo Sitix Corp.), 02 June 1998 (02.06.98), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none) | 1, 2, 4-7, 9-17 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2003 (24.07.03)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2003 (05.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2001-217251 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 10 August 2001 (10.08.01), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none) | 3-6, 8-17 |
| Y | JP 4-69937 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 05 March, 1992 (05.03.92), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none) | 9-13 |
| Y | US 5502331 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 04 November, 1994 (04.11.94), Full text; Figs. 1 to 3 & JP 6-310517 A Full text; Figs. 1 to 3 | 9-12, 14 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/322

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326,
C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | EP 1087041 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD) 2001.03.28, 全文, 第1-4図 & WO 00/55397 A1, 全文, 第1-4図 & JP 2000-605810 A & KR 2001071250 A | 1-17 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.07.03

国際調査報告の発送日

05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 萩原 周治



4L 9835

電話番号 03-3581-1101 内線 3496

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | WO 02/25717 A1 (信越半導体株式会社) 2002. 03. 28, 全文, 第1-6図 & JP 2002-100631 A | 1-17 |
| Y | JP 10-150048 A (住友シチックス株式会社) 1998. 06. 02, 全文, 第1-5図 (ファミリーなし) | 1, 2, 4-7, 9-17 |
| Y | JP 2001-217251 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2001. 08. 10, 全文, 第1-5図 (ファミリーなし) | 3-6, 8-17 |
| Y | JP 4-69937 A (住友金属工業株式会社) 1992. 03. 05, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし) | 9-13 |
| Y | US 5502331 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 1994. 11. 04, 全文, 第1-3図 & JP 6-310517 A 全文, 第1-3図 | 9-12, 14 |